

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Estudio cinético-estructural de la polimerización
estereoespecífica de olefinas con sistemas catalíticos
heterogéneos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Soledad Esteban Santos

Madrid, 2015

FACULTAD DE CIENCIAS

BIBLIOTECA UCM



5300128784

Serie A - n.º 169

SECCION DE QUIMICAS

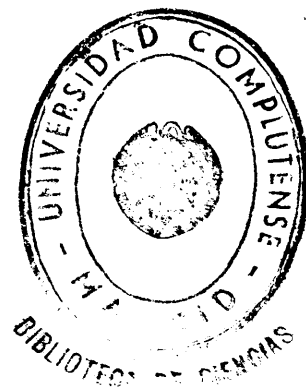
ESTUDIO CINETICO-ESTRUCTURAL DE LA
POLIMERIZACION ESTEREOESPECIFICA
DE OLEFINAS CON SISTEMAS
CATALITICOS HETEROGENEOS

TESIS DOCTORAL

por

SOLEDAD ESTEBAN SANTOS

Publicaciones de la Facultad de Ciencias
MADRID 1972



. 530.307

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento al Prof. Dr. D. Angel Alberola Figueroa, por su dirección y colaboración en este trabajo.

Asimismo, mi gratitud a los Profesores Drs. D. Manuel Lora Tamayo y D. Rafael Pérez Alvarez-Ossorio, por su acogida en el Departamento de Química Orgánica, donde se ha llevado a cabo la labor experimental de esta Memoria.

Hago también extensivo mi reconocimiento al Patronato de Igualdad de Oportunidades y a la Dirección General de Enseñanza Superior e Investigación, por la ayuda económica prestada.

Madrid, junio 1971.

I N D I C E

	<u>Página</u>
INTRODUCCION	1
I. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	11
II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	41
III. FORMACION DE LA ESPECIE CATALITICA. ESTU- DIO CON MODELOS	49
IV. EVOLUCION DE LA ESPECIE CATALITICA. ESTU- DIOS CINETICOS	79
V. DISCUSION GENERAL DE RESULTADOS	115
VI. TECNICA EXPERIMENTAL	
PURIFICACION DE DISOLVENTES Y PRODUC TOS	122
SINTESIS DE CATALIZADORES	127
SINTESIS DEL 2-BROMO-1,1,3-TRIFENIL- -1-PROPENO	132
TECNICA GENERAL DE REACCION DE DERI- VADOS HALOGENADOS CON EL SISTEMA TRIE TILALUMINIO/BENCENO	138
EXPERIENCIAS DE POLIMERIZACION DE ES- TIRENO	139
CARACTERIZACION DE POLIMEROS	154
a) Análisis térmico	154
b) Análisis viscosimétrico	155
c) Difracción de Rayos X	169

	<u>Página</u>
CONCLUSIONES	173
BIBLIOGRAFIA	185

INTRODUCCION

El estudio de la polimerización estereoespecífica de olefinas es uno de los campos de la Química de altos polímeros en que la investigación se ha mostrado más activa en los últimos años por los grandes atractivos que presenta dicho proceso, tanto en su vertiente técnica como teórica.

El concepto actual de macromolécula, la naturaleza lineal de numerosos polímeros sintéticos y naturales, y la influencia que el carácter de la cadena - lineal o no lineal - puede ejercer en sus propiedades, fueron establecidos por Staudinger quien, en 1932, descubre la existencia de carbonos formalmente asimétricos en las poli(α -olefinas); este hecho marca el comienzo del estudio de la preparación de polímeros con regularidad estructural respecto a dichos centros asimétricos (1).

El gran avance en este campo se produce con Ziegler (2) en 1949, y Natta (3), en 1954, como consecuencia de sus estudios de polimerización de etileno y α -olefinas, respectivamente, empleando sistemas catalíticos in

tegrados por un compuesto de un metal de transición (catalizador) y un compuesto organo-metálico (cocatalizador), de ordinario, un alquilaluminio.

La ordenación de los carbonos asimétricos en los polímeros estereoespecíficos puede variar, atendiendo a la estructura de la olefina de partida y al sistema catalítico empleado. En el caso de α -olefinas ($R\text{CH}=\text{CH}_2$), si las configuraciones de los centros asimétricos son idénticas a lo largo de la cadena, nos hallamos ante un polímero isotáctico (fig. 1 A); si, por el contrario, la regularidad consistente en la alternancia de dos configuraciones opuestas, es sindiotáctico (fig. 1 B). Las macromoléculas en las que se da una distribución estadística de configuraciones constituyen los polímeros atácticos (fig. 1 C).

También es posible la sucesión de fragmentos es téricamente ordenados por otros que no lo están o que posean una ordenación distinta de la primera (polímeros a bloques). De hecho la mayor parte de los polímeros ordenados son de este último tipo, por cuanto, salvo en los casos de cristalinidad 100 por ciento —muy poco frecuentes—, en las cadenas poliméricas coexisten tramos iso- o sindiotácticos con otros desordenados; de la proporción relativa de unos y otros depende el grado de cristalini-

dad del material.

Las cadenas originadas por polimerización de monoolefinas asimétricamente disustituidas ($RCH=CHR'$) pueden presentar otros tipos de ordenación, dependientes de la configuración cis o trans del monómero de partida.

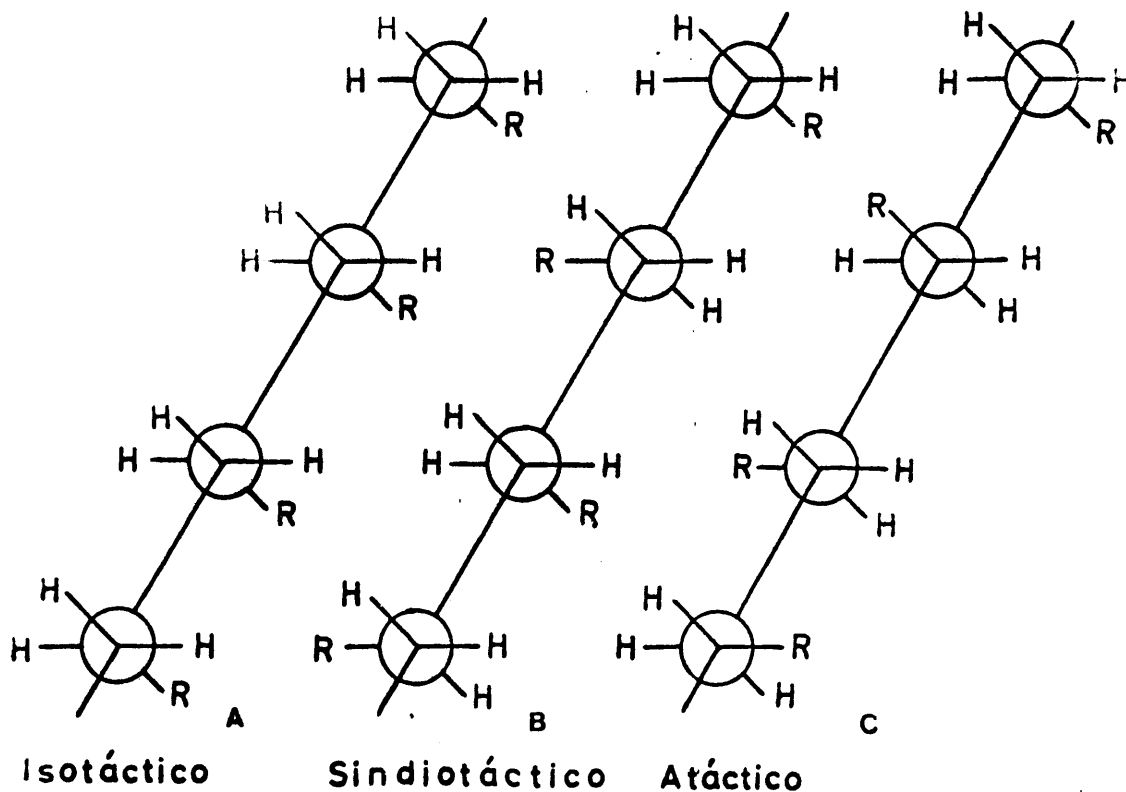


FIGURA 1 .

Así mientras que una cis-olefina puede originar los polímeros treo-isotáticos (fig. 2 B) o disindiotático (fig. 2 C), los trans-alquenos conducen únicamente a poliolefinas eritro-diisotáticas (fig. 2 A) o disindiotáticas.

La casi totalidad de los polímeros citados adoptan al cristalizar una disposición helicoidal compatible con conformaciones transoides o sesgadas de los grupos unidos a carbonos contiguos. El sentido de la hélice - a derechas o a izquierdas - y el número de unidades monoméricas por vuelta, vienen impuestos por la necesidad de que los sustituyentes de mayor tamaño ocupen las posiciones más opuestas; con tal disposición, los impedimentos estéricos son mínimos (5).

Si los sustituyentes del polímero no son muy voluminosos - polipropileno, poli-1-buteno, poliestireno, etc - la hélice incluye tres unidades en cada periodo de repetición, como se representa en la fig. 3A.

Los ligandos de magnitud mayor requieren más espacio y la hélice se dispone según 3B (sustituyentes $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3C (en el caso de ramificaciones $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ó 3D (ligandos (o) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, (p) $\text{F.C}_6\text{H}_4$, 1-naftileno, etc.).

La estructura del poliisobutileno (fig. 4) es singular, con ocho unidades por periodo (6).

El alto grado de cristalinidad de estos polímeros es consecuencia de la gran ordenación estructural de sus macromoléculas. A diferencia de los polímeros atácti

cos, cuyos diagramas de difracción de rayos X presentan bandas difusas semejantes a las de los líquidos, los estereorregulares dan lugar a líneas de difracción bien definidas, características de las sustancias cristalinas. Por otra parte, las propiedades mecánicas, eléctricas, etc, de estos materiales difieren en muchos casos de las exhibidas por los polímeros amorfos, circunstancia de gran interés en relación con sus ulteriores aplicaciones técnicas.

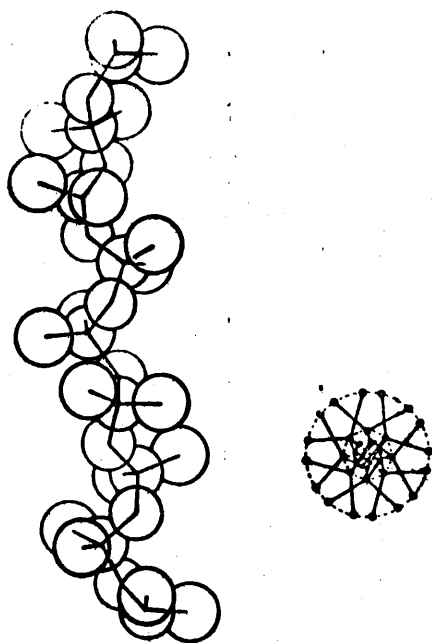


FIGURA 4 .

Los sistemas catalíticos que gobiernan la transformación de olefinas en polímeros estereoespecíficos están constituidos, como se ha indicado en párrafos prece-

- 6 -

dentes, por un compuesto de un metal de transición a ba
ja valencia (catalizador) y un alquilmetal o halogenuro
de metal alquilo (co-catalizador). Mientras que el númer
o de co-catalizadores ensayados hasta el presente es re
ducido, la bibliografía de patentes (7) es abundante en
ejemplos de utilización de numerosos compuestos metálicos
que se diferencian entre si, ya en el metal de transici
ción, ya en los átomos o grupos atómicos unidos a él. En
tre el confucionismo que caracteriza los datos disponible
s a este respecto, pueden destacarse los halogenuros o
complejos orgánicos de los metales pertenecientes a los
grupos 4 A y 5 A del sistema periódico entre las sustancia
s más empleadas como catalizadores.

En general, la actividad catalítica de un compu
uesto metálico depende de la propia naturaleza del metal,
de los átomos o grupos unidos a él y de la estructura
cristalina del compuesto. El material experimental dispo
nible no permite establecer aún ninguna relación causal
entre la estructura de una olefina y su comportamiento
frente a un determinado sistema catalítico. Por ejempl
o, mientras el estireno se transforma en polímero atácti
co con cloruro de cobalto (II) o acetilacetonato de vana
dio (III) y trietilaluminio, origina poliestireno de alto
grado de cristalinidad en presencia de cloruro de vana
dio (III) y el mismo co-catalizador (8).

Recíprocamente, la 4-vinilpiridina se transforma en un polímero altamente cristalino con los sistemas terc-butóxido o etóxido de titanio (IV) y trietilaluminio, mientras que, en idénticas condiciones, el estireno conduce a polímero atáctico y el isopreno no se polimeriza (9).

Refiriéndonos a la relación entre forma cristalina y actividad catalítica, existen algunos hechos que revelan la influencia de aquélla en la acción del catalizador. Puede indicarse, a título de ejemplo, que la modificación violeta del tricloruro de titanio (α -TiCl₃) es un excelente catalizador estereoespecífico, mientras que las formas β y γ del mismo poseen escasa actividad (10).

En lo que respecta a los co-catalizadores, de algunas indicaciones ocasionales (11) puede deducirse que aquellos son tanto más eficaces cuanto menor es el volumen atómico del metal que los integra. No obstante, por la gran toxicidad de los dialquilberilios —los más satisfactorios de acuerdo con lo anterior—, han sido los trialquilaluminios (AlR₃), los cloruros de dialquilaluminio (ClAlR₂) y los dicloruros de alquilaluminio (Cl₂AlR) los únicos utilizados.

La enorme proyección técnico-económica de los

procesos de polimerización estereoespecífica de alquenos ha motivado un marcado desequilibrio entre la investigación orientada al desarrollo industrial de estos procesos — obtención de polímeros "a medida", capaces de satisfacer requerimientos técnicos no cubiertos por los polímeros convencionales — y la dirigida en sentido fundamental; el estudio bibliográfico que se lleva a cabo en el capítulo I de esta memoria evidencia que el conocimiento de las razones por las cuales se obtienen polímeros estereorregulares y del mecanismo de las reacciones que a ellos conducen, es notablemente fragmentario e impreciso.

En este contexto doctrinal, nos propusimos el estudio de algunos de los sistemas catalíticos que gobiernan la producción de sustancias poliméricas estereoespecíficas, en el sentido de investigar no sólo la naturaleza de dichos sistemas y sus procesos de formación, sino también la posible evolución en el tiempo de sus centros activos.

Con objeto de sistematizar la exposición de los distintos aspectos de nuestras investigaciones — aparentemente heterogéneas pero convergentes hacia un fin único y bien determinado — ha parecido conveniente dividir el contenido de esta memoria en los siguientes ca-

pítulos:

- I. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.
- II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.
- III. FORMACION DE LA ESPECIE CATALITICA. ESTUDIO CON MODELOS.
- IV. EVOLUCION DE LA ESPECIE CATALITICA. ESTUDIOS CINETICOS.
- V. DISCUSION GENERAL DE RESULTADOS.
- VI. TECNICA EXPERIMENTAL.

Los resultados más destacables se resumen en unas CONCLUSIONES a las que sigue una selección de las REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS utilizadas.

I. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Las publicaciones cuyo estudio ha exigido el tema objeto de nuestras investigaciones pueden incluirse en dos grupos netamente diferenciados: (i) las relativas a la formación de los catalizadores que gobiernan la polimerización estereoespecífica y, en general, al mecanismo de la reacción; (ii) las que hacen referencia a formación de poliestireno estéricamente ordenado. En este capítulo se comentan independientemente ambos tipos de precedentes bibliográficos.

A. Mecanismo de la polimerización estereoespecífica de alquenos.

En los procesos de polimerización estereoespecífica de olefinas con sistemas catalíticos heterogéneos se suceden siempre tres etapas:

- a) Formación de los centros activos en la "especie catalítica", por reacción del compuesto del metal de transición (catalizador) con el derivado organometálico (co-catalizador).
- b) Crecimiento de la cadena macromolecular: por la inte

racción de las moléculas del monómero con los centros activos.

- b) Terminación del crecimiento de la macromolécula. Si hacemos referencia a un determinado centro, ambos procesos son sucesivos; no obstante si consideramos el sistema en conjunto, pueden ser simultáneas, puesto que pueden crearse nuevos centros activos en puntos próximos a los ya formados.

A continuación se realiza un estudio previo de los distintos mecanismos propuestos para la polimerización estereoespecífica de olefinas, escalonado en las dos etapas antes descritas.

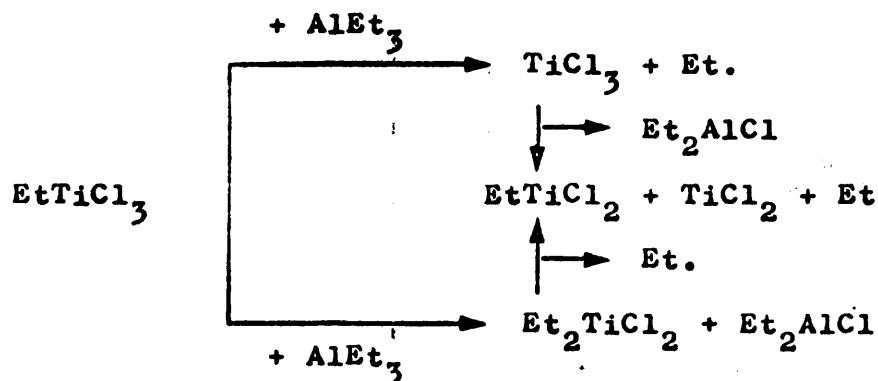
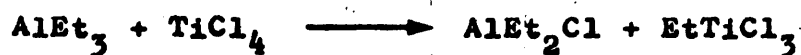
a) Interacciones catalizador - cocatalizador.

La reacción que conduce a la creación de los centros activos en la "especie o complejo catalítico" depende tanto de la naturaleza del catalizador como del estado de oxidación del metal en él.

La reducción del tetracloruro de titanio por trietilaluminio es independiente de la concentración de ambos reactivos; a tal conclusión conducen los resultados de las investigaciones realizadas en este sentido(12). Natta, Pino, Mazzanti y Longi (13)e, independientemente, Ludlum, Anderson y Ashby (14) observan que cuando el ti-

tanio alcanza el estado de ión divalente, es máxima la actividad catalítica de aquel sistema. Cabe suponer por esta razón que las especies catalíticas sean sustancias del tipo RTiCl y, en efecto, aparece gran número de las mismas en la bibliografía de patentes (15) como elementos activos en los sistemas catalíticos Ziegler - Natta.

Tras algunas hipótesis previas (16), Ziegler, Martin y Stedefer (17), llegan a la conclusión de que la reacción de tetracloruro de titanio con trietilaluminio conduce a tricloruro de etiltitanio, el cual por ulterior reducción originaría tricloruro o dicloruro de titanio según el siguiente esquema :



Tanto el intermedio EtTiCl_3 como otros alquiltitanios semejantes han sido observados en este tipo de procesos (18).

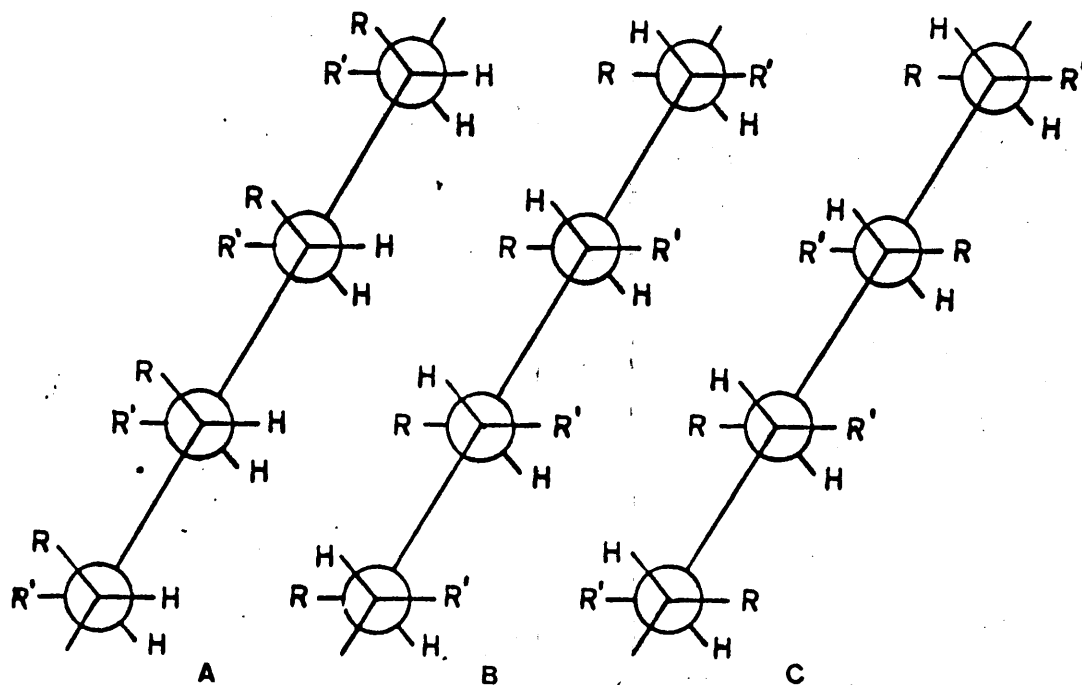


FIGURA 2 .

Las configuraciones de los polímeros de olefi-
nas conjugadas son aún más complejas (4).

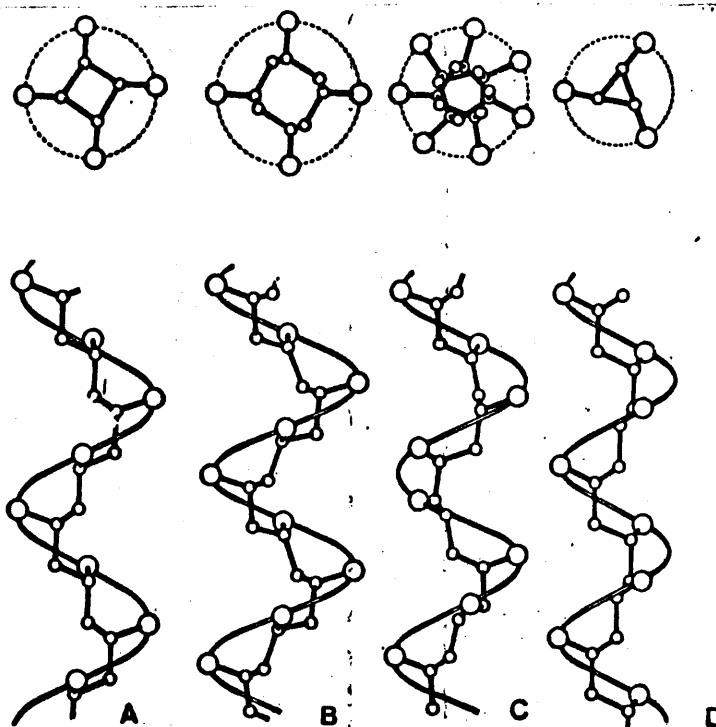


FIGURA 3 .

La reacción entre el halogenuro de titanio-IV y el triálquilaluminio transcurre a través de los complejos I, II y III (fig.5), y si el agente reductor está en exceso puede llegar hasta TiCl_2

De hecho, la obtención de un sistema catalítico activo requiere unas condiciones bastante críticas; ésto parecería indicar la existencia de un equilibrio entre intermedios con distinto número de grupos orgánicos y aniones cloro, con lo cual las estructuras portadoras de los centros activos serían del tipo I, II, III o IV en las que aparecería el titanio, en cualquier estado de valencia, unido a un resto orgánico. Con este tipo de complejos catalíticos siempre cabe admitir la existencia de enlaces con carácter iónico parcial como consecuencia de cierto grado de separación de cargas (fig. 5).

Según Van Helden y Kooyman (19) la reacción tetracloruro de titanio-trietilaluminio conduce a un intermedio V, que por descomposición ulterior daría lugar a la especie catalítica.

La estructura de ésta resonaría entre las formas VI, VII y VIII, y la polimerización se inducirá se -

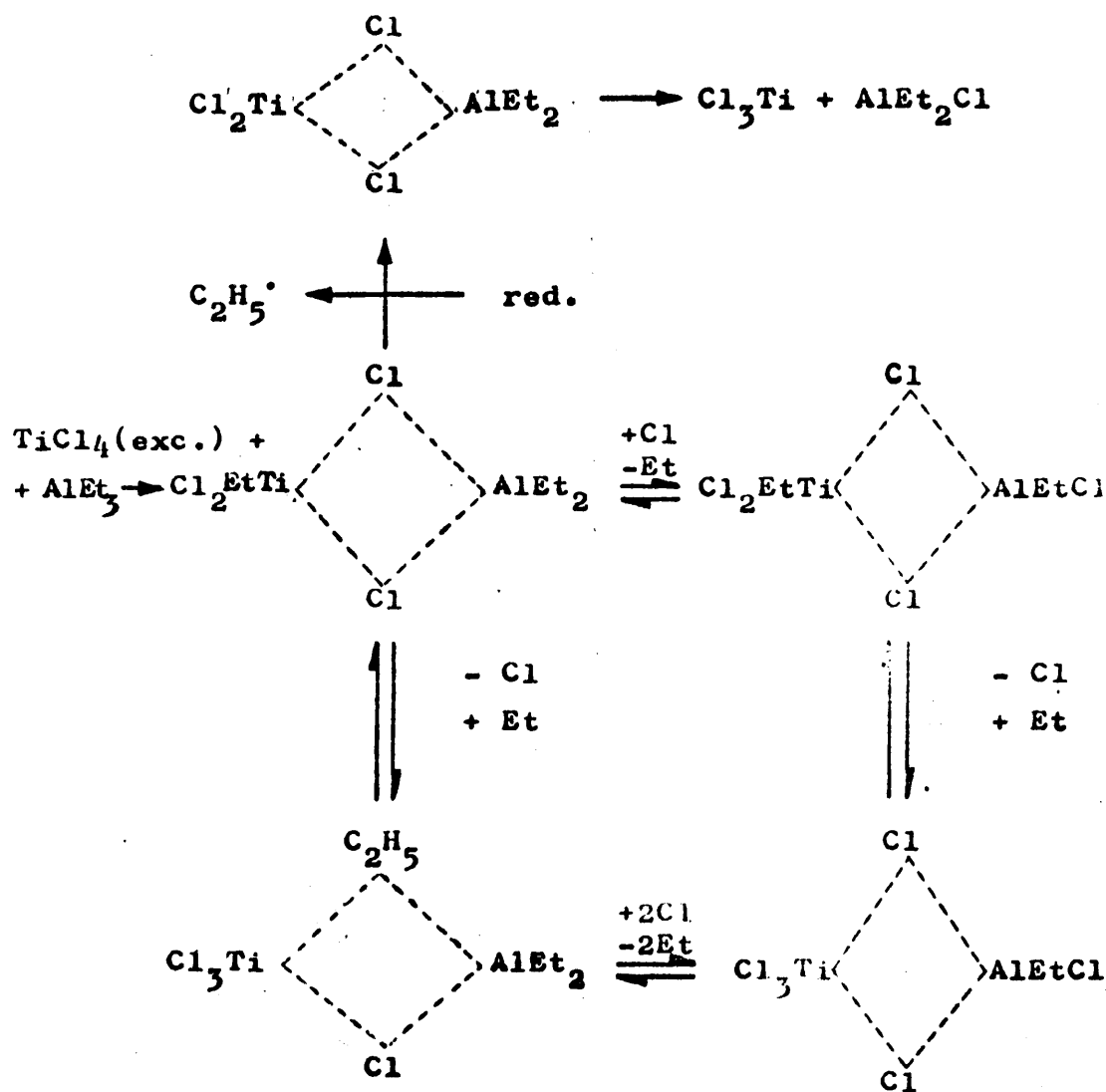
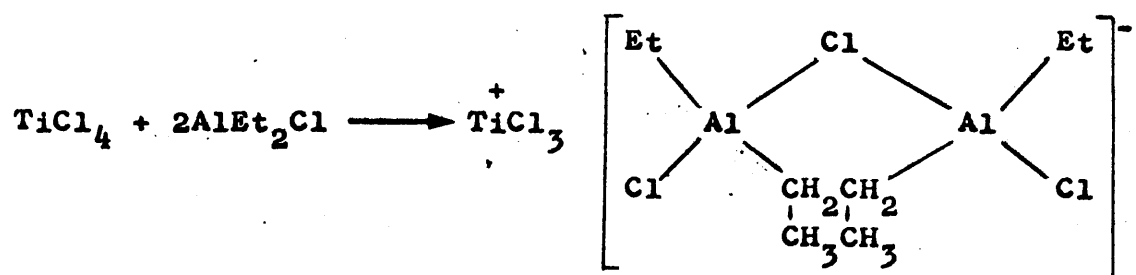
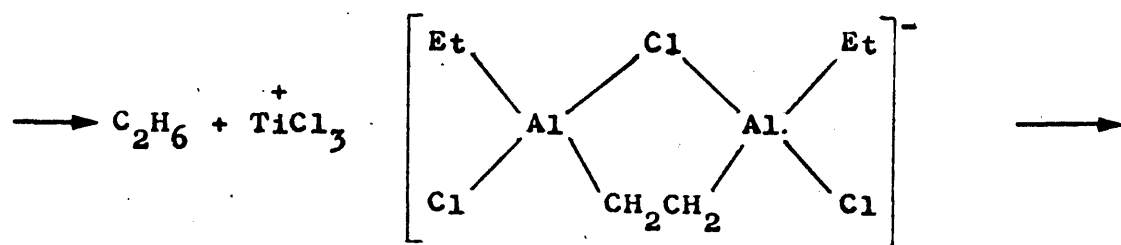


FIGURA 5 .

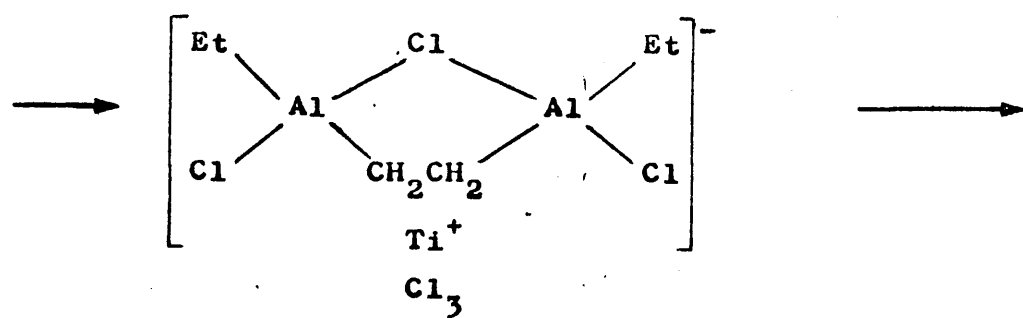
gún una reacción de cuatro centros provocada por la especie catalítica, referible en cierto modo a la síntesis diénica.



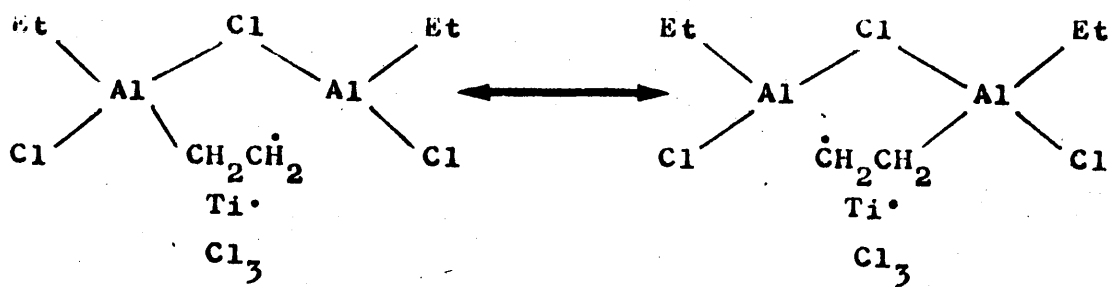
V



VI



VII



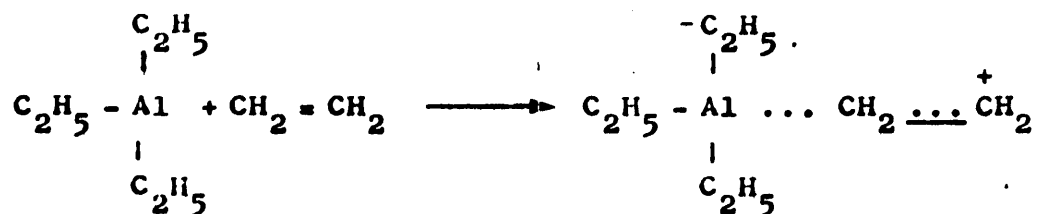
VII

VIII

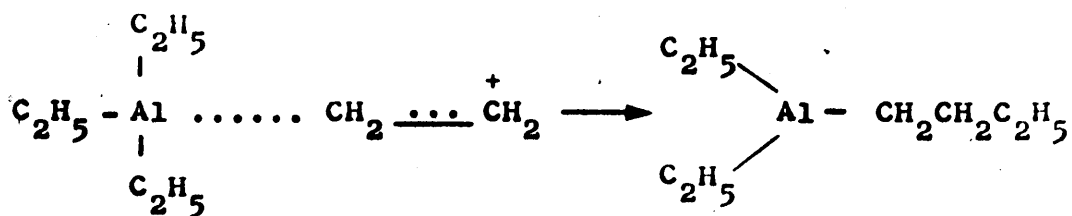
En todas estas teorías se atribuye la acción catalítica al compuesto originado por reacción del catali-zador con el alquilaluminio. Otros autores, menos numero-sos, sitúan los centros activos, ya en el compuesto del metal de transición, ya en el co-catalizador. Tales son las teorías de Robinson y primera de Natta, que se discu-ten en el siguiente apartado.

b) Mecanismo de polimerización.

Robinson (20) propone uno de los primeros me-canismos para este tipo de polimerización. Refiriéndose al etileno supone que la reacción comienza con el ataque por parte de una molécula de olefina al trietilaluminio:



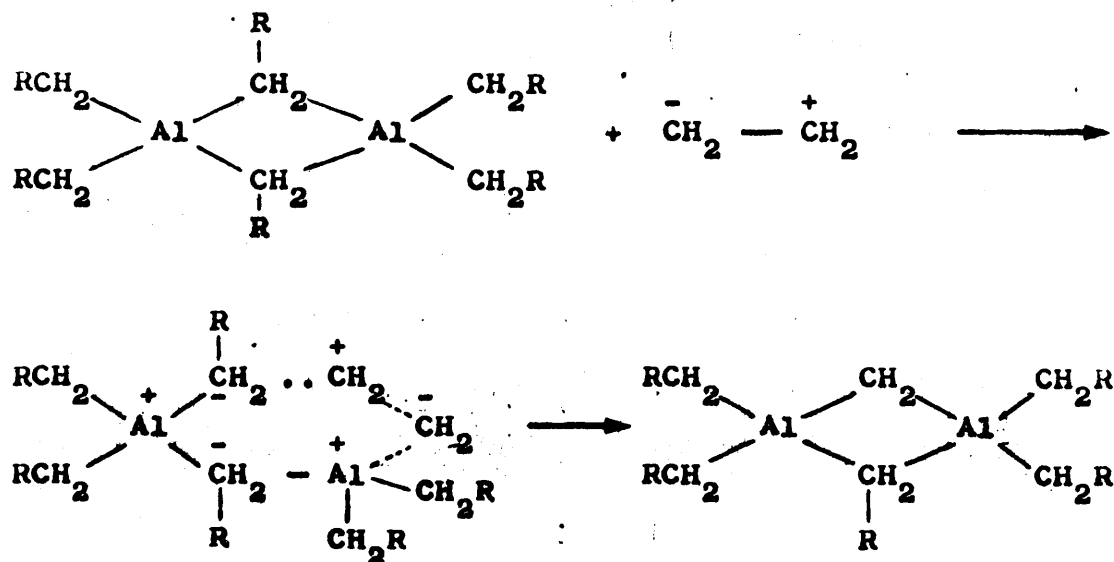
Uno de los grupos etilo del complejo formado se transpone, conduciendo a la formación de n-butildietilalu-minio :



Este resto n-butilo crecería al adicionarse su

cesivamente nuevas moléculas de olefina a cada uno de los trialquilaluminios formados sobre la superficie del "complejo catalítico".

Natta (21) a su vez, considera que al adicionarse heterolíticamente una molécula de monómero a un dímero de trialquilaluminio, se iniciaría la polimerización de etileno. Se formaría así un intermedio cíclico que, al ser poco estable, sufriría una reestructuración intramolecular, responsable del crecimiento de la cadena.



El curso de este proceso se ha interpretado admitiendo la capacidad del trialquilaluminio dímero de ionizarse y de fijar así la molécula de etileno entre los dos iones de carga opuesta (fig. 6).

Este punto de vista se atribuye exclusivamente

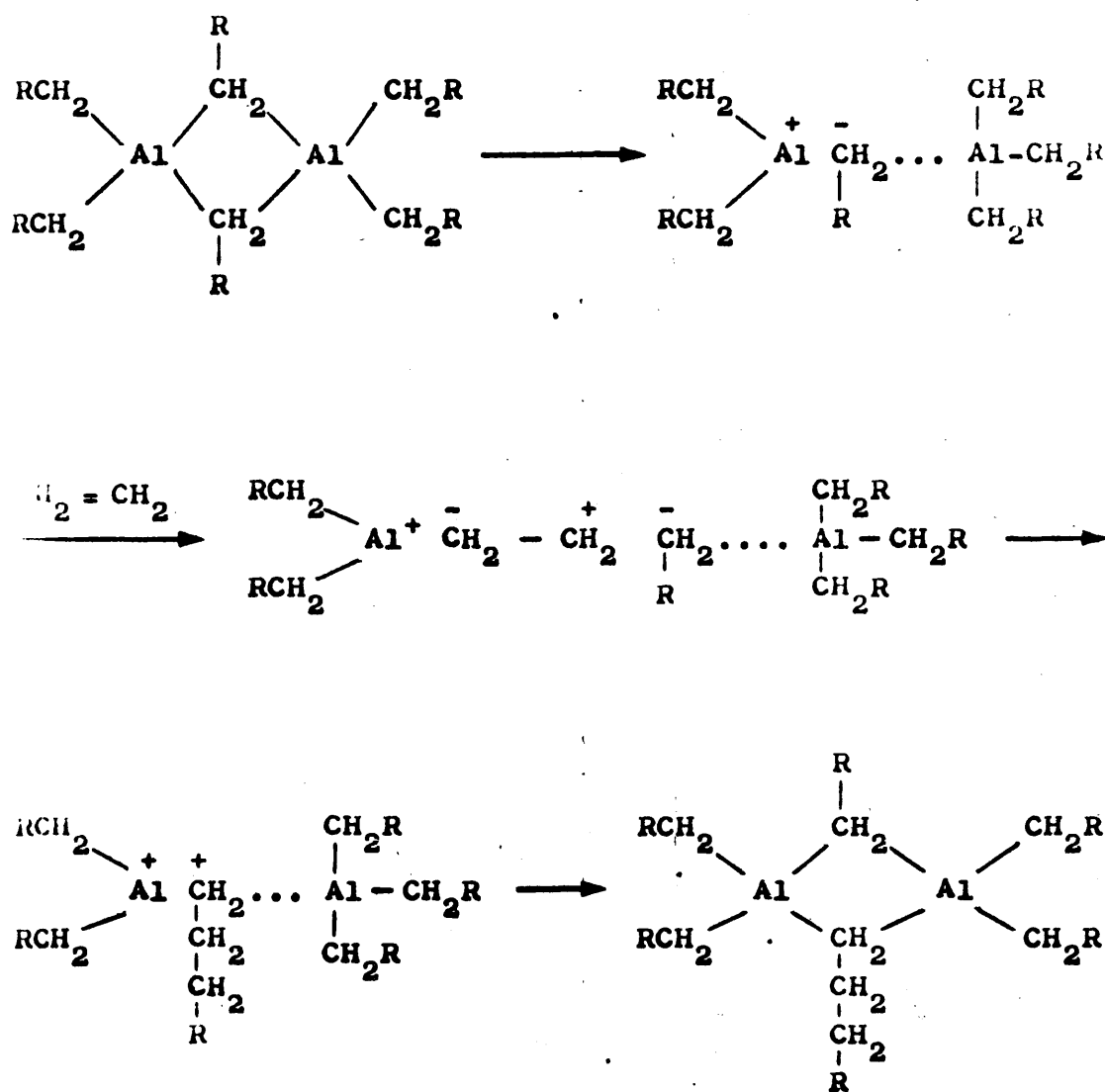
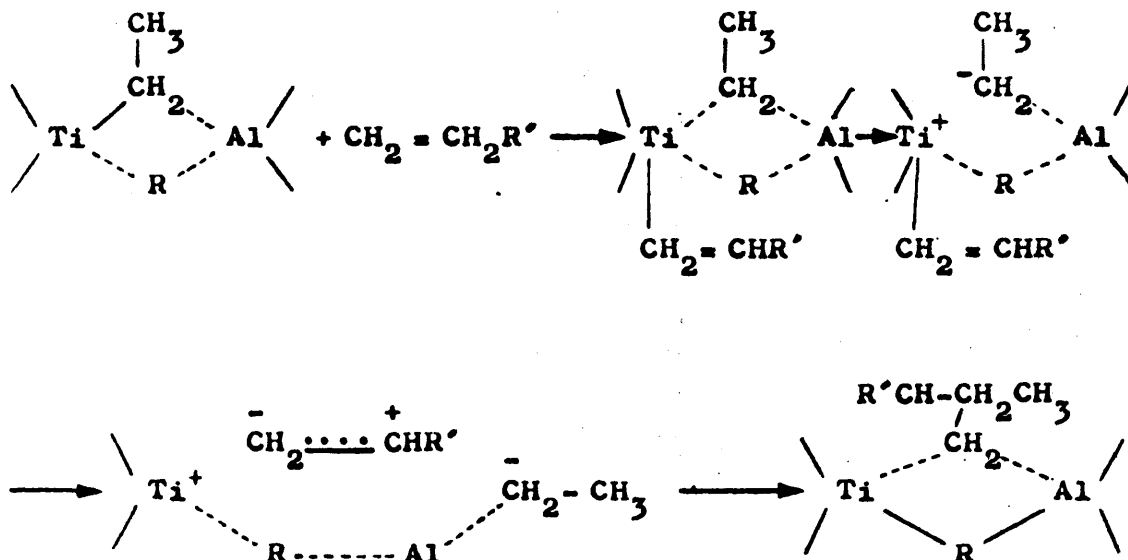


FIGURA 6.

al trialquilaluminio la actividad catalítica, sin que el compuesto metálico de transición intervenga en el proceso; hechos experimentales no apoyan el mecanismo propuesto.

Posteriormente a esta teoría, Natta y Mazanti (22) conceden un papel fundamental a tetracloruro de titanio, en cuya red cristalina se adsorbería el alquilaluminio :



Este mecanismo está de acuerdo con los datos cinéticos obtenidos por Natta, Pasquon y Giachetti (23), y explica también procesos de transferencia de cadena. Sin embargo, los resultados cinéticos obtenidos por Natta y colaboradores no son prueba suficiente del crecimiento de la cadena por el átomo de aluminio y no por el de titanio, como demuestran las investigaciones de Carrick y Karapinka (24). A pesar de esto, Patat y Sinn (25) proponen un mecanismo análogo al de Natta: admiten la formación de complejos cíclicos deficientes en electrones, a través de puentes halógeno, alóxido, arilo, etc.

Mark (26) supone que la polimerización de eti

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \\
 | \\
 \text{C} - \text{C} \cdot \\
 \cdot \\
 \text{C} \text{---} \text{C}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{C} \text{---} \text{C} \\
 \cdot \\
 \text{C} \text{---} \text{C}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{C} \\
 | \\
 \text{C}
 \end{array}
 : \text{Ti}^{2+} : \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array} + \text{C}_2\text{H}_5^- \rightarrow \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array} : \text{Ti}^{2+} : \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array} : \text{Ti}^{2+} : \begin{array}{c} \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{C} \text{---} \text{C} \\
 \cdot \\
 \text{C} \text{---} \text{C}
 \end{array}$$

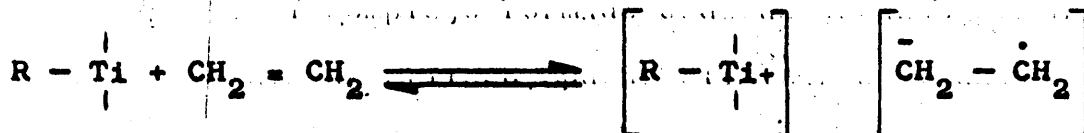
$$\begin{array}{c}
 \text{C} \text{---} \text{C} \\
 \cdot \\
 \text{C} \text{---} \text{C}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{C} \text{---} \text{C} \\
 \cdot \\
 \text{C} \text{---} \text{C}
 \end{array}$$

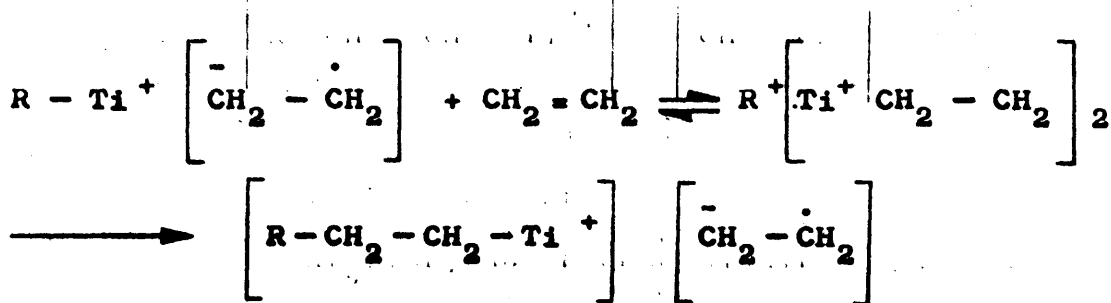
$$\begin{array}{c}
 \text{C} \\
 | \\
 \text{C}
 \end{array}
 : \text{Ti}^{2+} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5^-} \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array} : \text{Ti}^{2+} \begin{array}{c} \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array} \dots$$

Siguiendo la misma línea de razonamiento, Mc

Gowan y Ford (27) afirman como primera etapa de la polimerización estereoespecífica de etileno la formación de un complejo al transferirse un electrón de un halogenuro de alquiltitanio (III) al monómero.

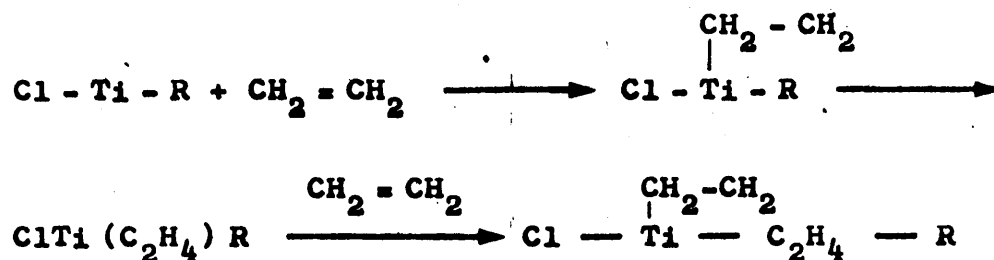


Si el complejo formado cede un segundo electrón a otra molécula de etileno, puede eliminarse alguno de los ligandos del titanio:

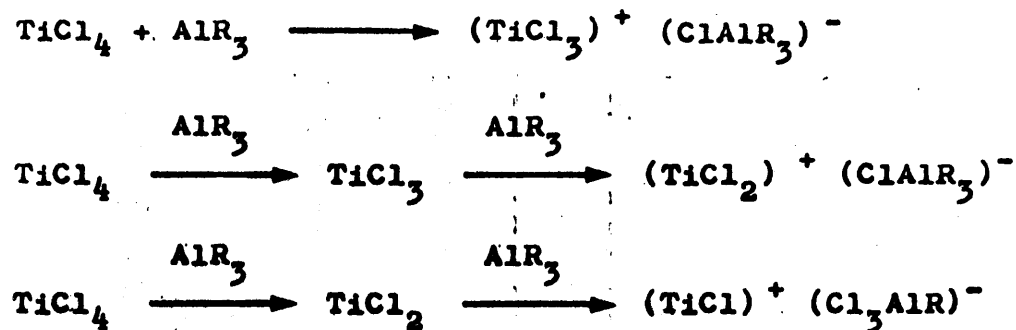


Es interesante subrayar en esta hipótesis, como en el caso anterior, dos hechos significativos: la existencia de iones titanio alquilados, y la interposición entre dichos iones y los grupos alquilo de unidades monoméricas, que de esta forma se incorporarían a la cadena en crecimiento.

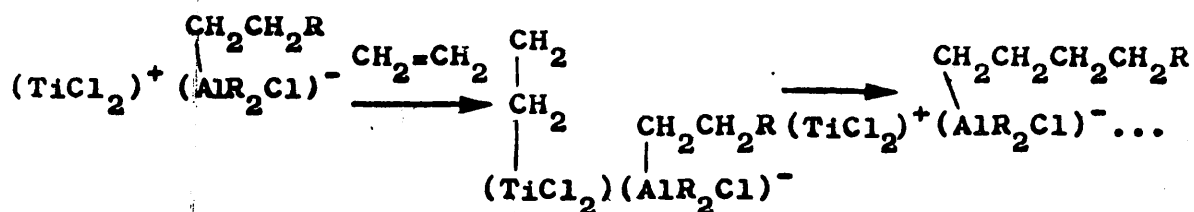
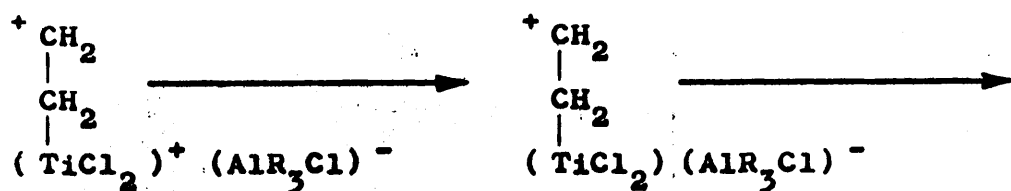
Paralelamente, Ludlum, Anderson y Ashby (28) postulan que la polimerización estereoespecífica transcurriría según la secuencia :



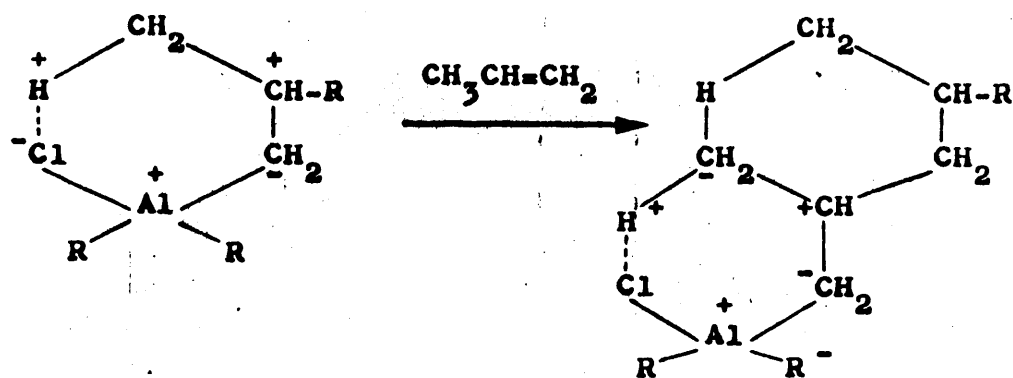
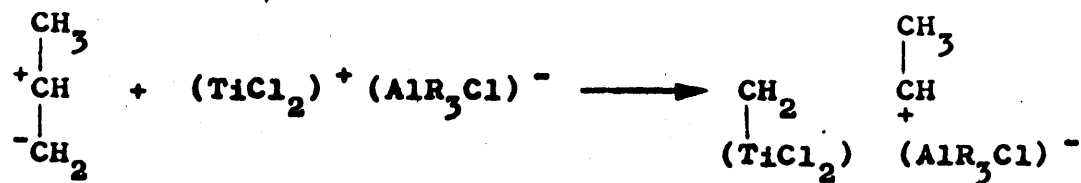
Uelzmann (29) supone la formación de especies iónicas de acuerdo con los esquemas que se formulan a continuación :



Los iones creados, $(\text{TiCl}_3)^+$, $(\text{AlR}_3\text{Cl})^-$, $(\text{TiCl}_2)^+$, $(\text{AlR}_3\text{Cl})^-$ y $(\text{TiCl})^+$ $(\text{AlR}_3\text{Cl})^-$, serían los centros activos: insertas las moléculas de olefina en los mismos, la polimerización proseguiría como se indica seguidamente :



La formación de polímero isotáctico, en el caso de α -olefinas, p. ej. propileno, se interpreta admitiendo la orientación del grupo metilo hacia la superficie del catalizador por unión con un grupo cloro de éste a través de un enlace de hidrógeno:



Por último, una de las hipótesis más recientes y satisfactorias sobre la polimerización estereoespecífica de olefinas es la propuesta por Cosee (30), razonada sobre resultados obtenidos por Mark (26), Mc Gowan y Ford (27), y Ludlum, Anderson y Ashby (28), citados ya anteriormente e implicando aspectos fundamentales de los mecanismos propuestos por los mismos. Otorga una fundamental significación a las reacciones que tienen lugar entre los dos componentes del sistema catalítico; en el caso concreto del sistema α -tricloruro de titanio/trietilaluminio, Cosee establece que la formación de los centros activos de la catálisis ocurre mediante una doble acción del compuesto organometálico sobre el que comporta el metal de transición:

- i) Reducción superficial de éste, mediante la cual se eliminan algunos iones cloruro de las zonas más externas de su red cristalina.
- ii) Alquilación parcial del intermedio así originado por sustitución de otros aniones por grupos alquilo.

Según esto, los centros activos de la polimerización serían (fig.7A) iones titanios superficiales con una posición adyacente vacante, y unidos asimismo a grupos etilo suministrados por el co-catalizador en el segun

do de los procesos descritos.

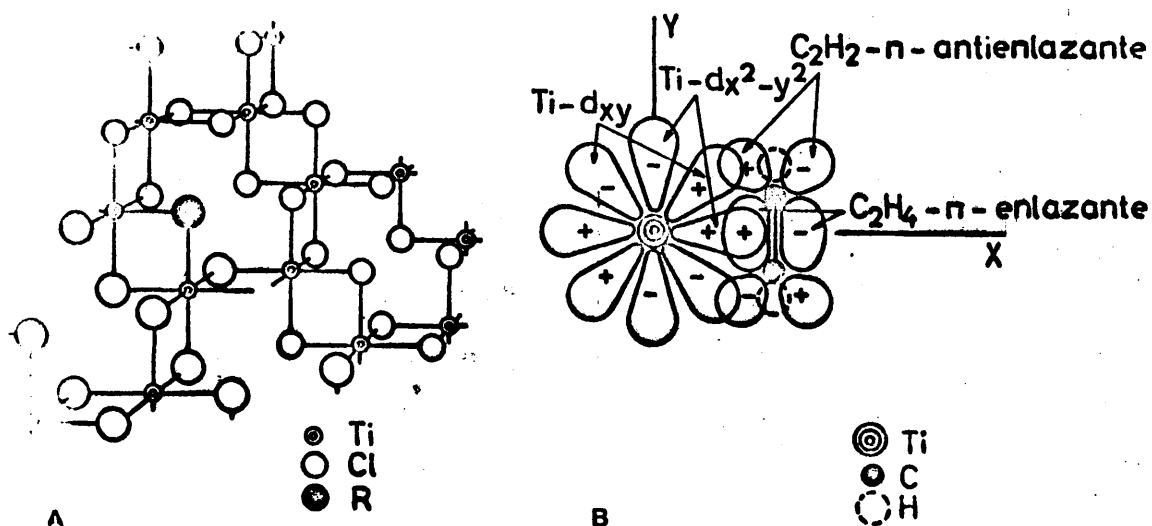


FIGURA 7 .

Centros activos de polimerización estereoespecífica.

La polimerización se iniciaría al alojarse una molécula de olefina -unida al titanio por compenetración de dos orbitales d de éste (d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$) con los orbitales enlazante y antienlazante del alqueno - en uno de los citados huecos de la red cristalina (fig.7B). La etapa siguiente consistiría en un ataque del grupo alquilo o R a uno de los carbonos olefinicos, dejando vacante la posición que antes ocupaba (fig. 8); la polimerización proseguiría al disponerse en estos nuevos huecos sucesivas moléculas de monómero que serían atacadas por grupos al-

quilo de magnitud molecular creciente (en el caso de

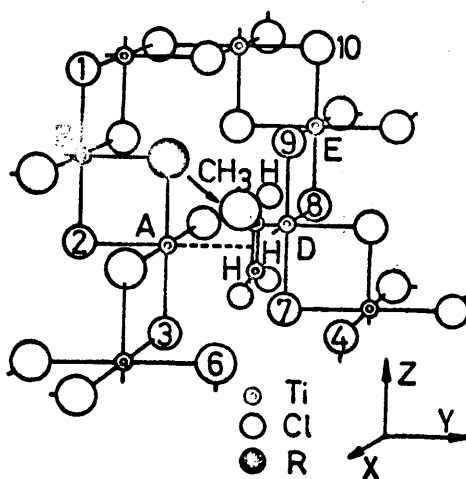


FIGURA 8 .

Iniciación del proceso de polimerización.

propileno $R_2 = RCH(CH_3)CH_2 -$, $R_3 = RCH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2 -$,
etc. El proceso global sería el que se representa en la
fig. 9.

La estereorregularidad del polímero aparece como consecuencia de la rígida e idéntica disposición espacial de las distintas unidades monoméricas en el momento

de incorporarse a la cadena en crecimiento. Las exigencias estéricas de los centros activos preorientan la ole

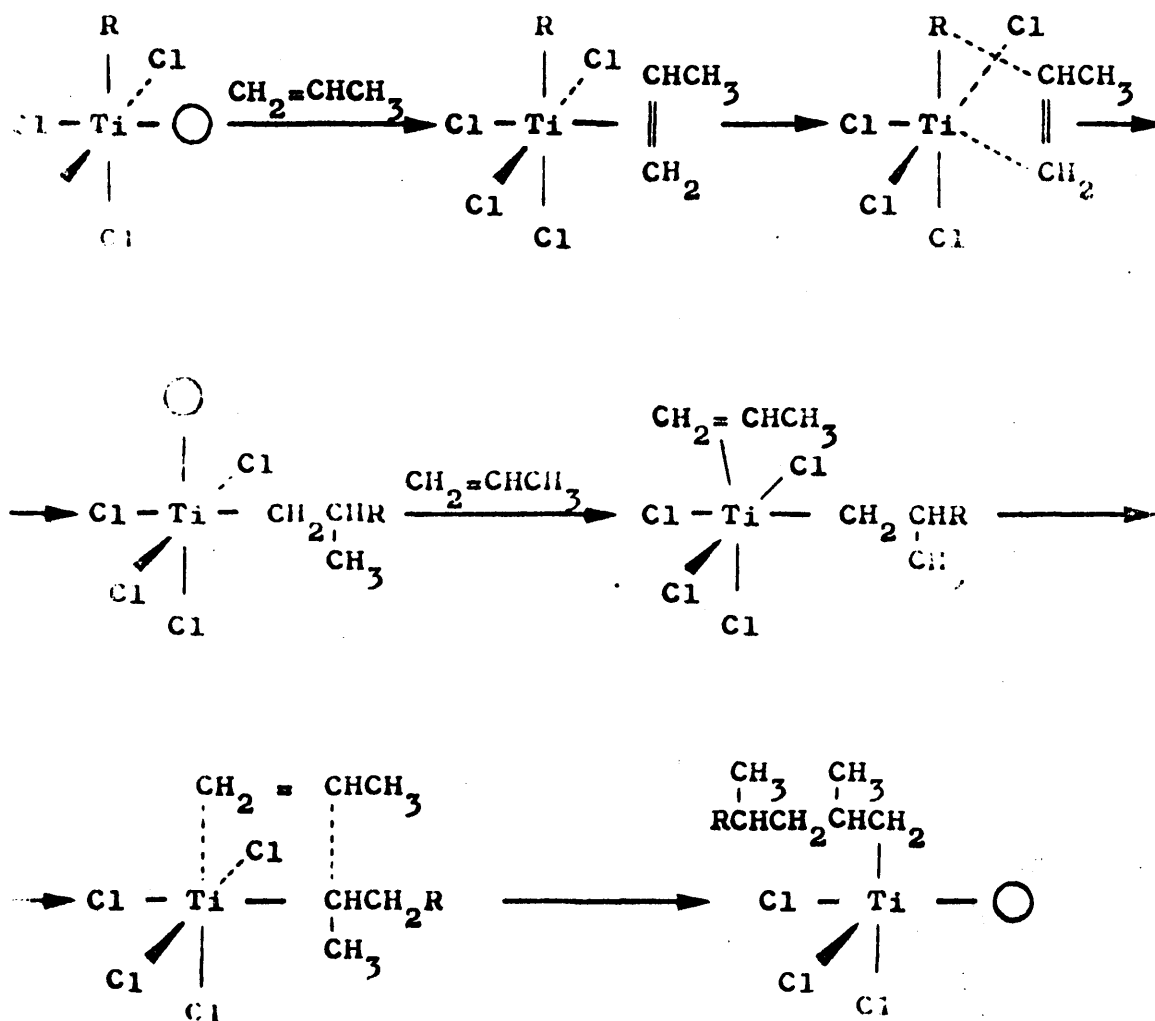


FIGURA 9 .

Curso esquemático de la polimerización
estereoespecífica de propileno.

fina, de tal forma que los sustituyentes más voluminosos
quedan dirigidos al exterior.

Cualquier otra disposición del alqueno sería incompatible con su unión al ión titanio ya que la distancia entre éste y aquél había de superar necesariamente la requerida por el enlace.

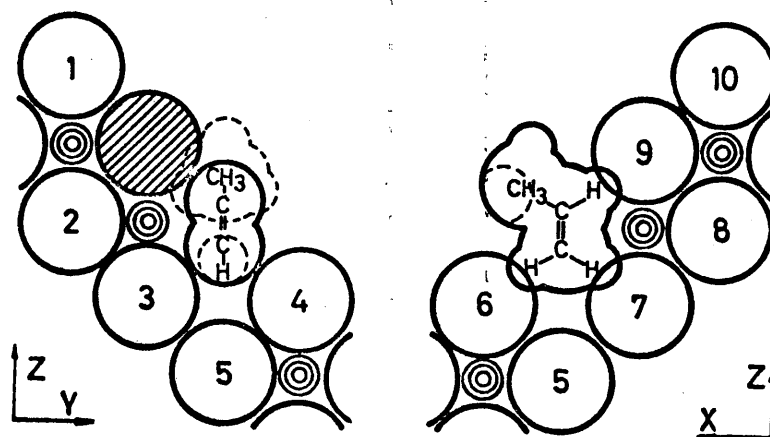


FIGURA 10 .

Causas de la estereoselectividad.

Si hacemos referencia primeramente a la formación de la especie catalítica según la teoría de Cossee, observamos que la estructura y comportamiento químico de los alquilaluminios están de acuerdo con los principios fundamentales de dicha teoría. Por una parte la deficiencia electrónica de estos organometálicos (31), consecuencia de las uniones titanio-alquilo, puente por orbitales moleculares tricentros (fig. 11) les confiere carácter de reactivos fuertemente electrófilos con acción

enérgica sobre centros de elevada densidad de carga. En

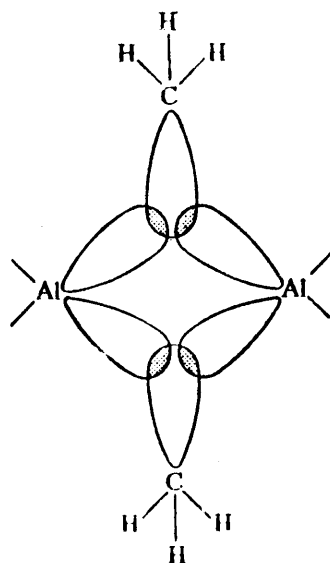


FIGURA 11 .

Estructura de los trialquilaluminios.

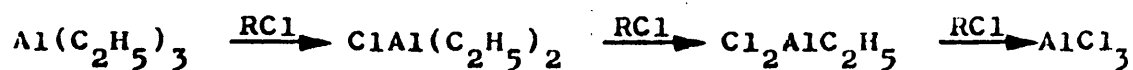
este sentido son bien conocidos no sólo complejos con moléculas que poseen pares de electrones no compartidos (32), por ej.:



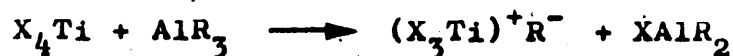
sino también procesos en los que el trialquilaluminio sustituye uno o varios de sus ligandos por grupos o elementos de gran electronegatividad. Como ejemplos, tenemos la reducción de compuestos carbonílicos a los respectivos alcoholes (33), la transformación de orto ésteres en ace

tales (34), la síntesis de aldehídos por reacción con amidas (35) y nitrilos (36) etc.

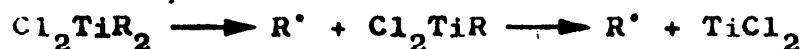
Por otra parte, el segundo aspecto de la acción del trialquilaluminio sobre el compuesto del metal de transición, es decir, su capacidad para transferir grupos alquilo, aparece de manifiesto en su conversión en otros organometálicos - mono y dialquilmercurios (37), organozínicos (38), trialquilboros (37) (39) - y en las reacciones de intercambio de halogenurps de alquilo (40), reacciones todas que podrían formularse como sigue:



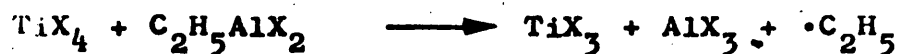
Estos hechos así como la existencia de cloroalquiltitanios (15) como catalizadores Ziegler-Natta, y teorías como la de Ziegler, Martín y Stedefér, (17) de las que hemos dado cuenta en el apartado a) de este capítulo, parecen apoyar el esquema de reacción entre el compuesto metálico de transición y el trialquilaluminio propuesto por Cossee. Sin embargo, numerosos estudios sobre estos sistemas parecen contradecirlo. Por ej. Wech y col. (41) proponen que la reacción entre el halogenuro de titanio y el trialquilaluminio conduciría a un alquiltitanio iónico:



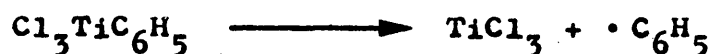
Por otra parte Natta (21) propone la fisión homolítica de estos halogenuros de alquiltitanio, que no tendrían existencia real por su elevada inestabilidad, y generarían así radicales alquilo:



Ludlum, Anderson y Ashby (28) por un lado y Havinga y Tann (42) por otro, están de acuerdo con este punto de vista: en la reacción entre tetracloruro de titanio y bromuro de dietilaluminio lo que ocurriría realmente sería una reducción de aquél a un estado de valencia más bajo, y no su alquilación, liberándose al mismo tiempo un radical alquilo del compuesto organometálico:



Badin (43), observa la arilación de tetra - halogenuro por fenillitio, si bien seguida de la ruptura del enlace carbono-metal que daría paso a la liberación de un radical fenilo:



En ninguna de las publicaciones de Cossee - cu-

ya teoría sobre el mecanismo de polimerización estimamos satisfactoria, al menos como hipótesis de trabajo — se alude al modo como la macromolécula en creciente se desprende del centro activo; en definitiva, a cómo termina el proceso de polimerización. El conocimiento de este aspecto del problema entraña marcado interés: de esta forma podría conocerse la influencia de la concentración del compuesto organo - metálico sobre el rendimiento en polímero y sobre su masa molecular media.

Alberola y colaboradores en su estudio de la reacción de halogenuros de alquilo con trialquilaluminios en presencia de hidrocarburos aromáticos (44) han supuesto que el crecimiento de la macromolécula sobre un determinado centro activo se detendría definitivamente cuando el defecto reticular correspondiente fuera ocupado de forma irreversible por un ión hidruro suministrado por el trialquilaluminio. Esto impediría que el macrorradical emigrase al hueco adyacente (fig. 12) condición indispensable para el crecimiento de la cadena, como es absolutamente necesario si se contempla el fenómeno según la hipótesis de Cosse.

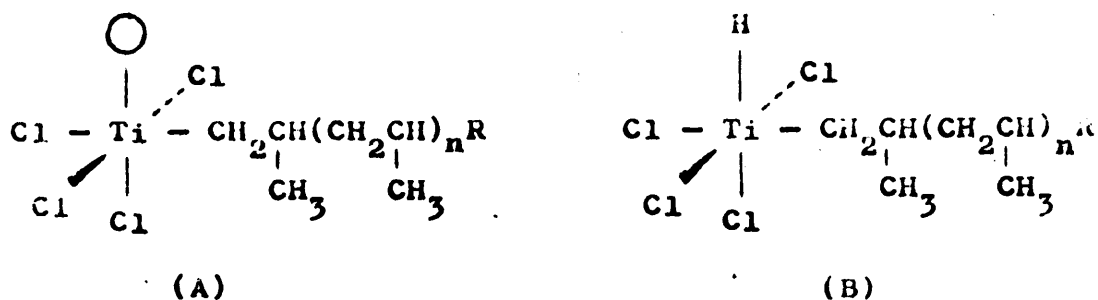
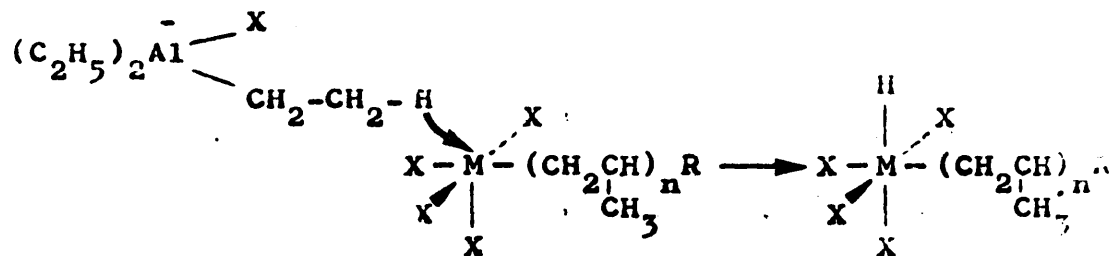


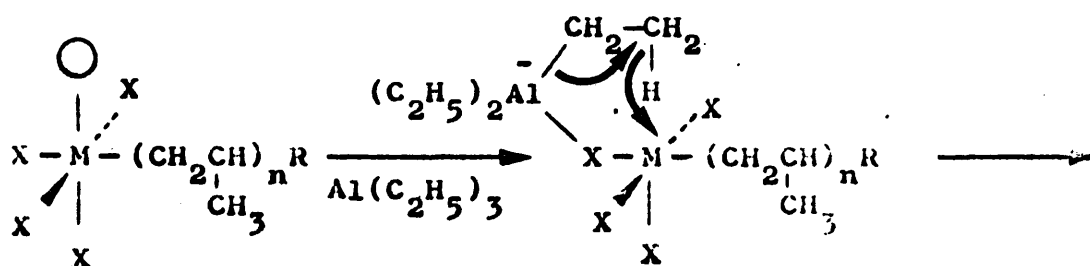
FIGURA 12 .

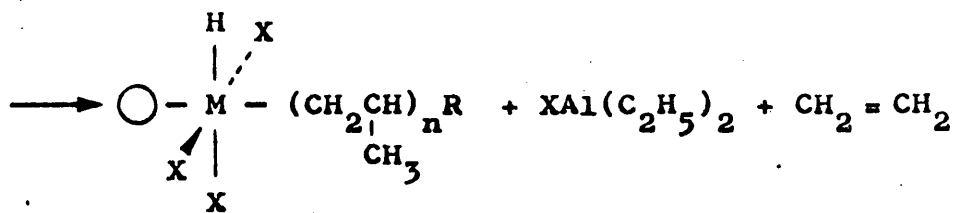
Centros de polimerización activo (A) y bloqueado por transferencia de un ión hidruro (B).

El mecanismo propuesto para el bloqueo de un centro activo sería el siguiente (44).



Cabe señalar, no obstante, otra posible alternativa (44).





B. POLIMERIZACION ESTEREOESPECIFICA DE ESTIRENO.

Fue Staudinger (45), en 1936, el primero en dar referencia de la existencia de poliestireno cristalino, al revelar su espectro de difracción electrónica cierto grado de ordenación estructural. Años después, Natta y Dannusso (46) demuestran su estereorregularidad por métodos roentgenográficos, atribuyéndola a la presencia de bloques estéricamente ordenados o a cierto carácter sin drotáctico.

No solamente es posible preparar poliestireno cristalino con sistemas catalíticos estereoespecíficos: con catalizadores alfinicos de Morton (47) se obtiene después de lavar el polímero bruto con disolvente hidrocarbonado (48) un producto estéricamente ordenado, cuyo grado de cristalinidad es muy inferior al del correspondiente polímero isotáctico.

Dannusso y Sianesi (49) han sido los prime-

ros en suministrar los datos preparativos del poliestireno isotáctico obtenido con el sistema tetracloruro de titanio-trietilaluminio, consiguiendo rendimientos del 70-80 por ciento en un material de cristalinidad próxima al 40 por ciento. Posteriormente Natta y col. (50) suministran datos más abundantes y precisos sobre las propiedades físicas y químicas del poliestireno cristalino obtenido con dicho sistema catalítico.

La obtención del poliestireno cristalino va siempre acompañada de cierta cantidad de polímero amorfo, debido a la elevada facilidad del estiremo para polimerizar a través de cualquier mecanismo, en especial los catiónicos -catalizadores tipo Friedel-Crafts- por lo que hay que extraerlo siempre con disolventes adecuados. A pesar de esto en sus cadenas poliméricas deben alternar siempre tramos isotácticos con otros atácticos procedentes de otros tipos de polimerización, hecho que justificaría el grado de cristalinidad del poliestireno isotáctico, muy inferior al obtenido con otros monómeros de menor capacidad de polimerización.

Como en todo tipo de catálisis heterogénea, la actividad del sistema catalítico depende estrechamente de su método de preparación y de la forma de adición del monómero al mismo, pudiendo variar el rendimiento en polímero a un 0,4 a un 80 por ciento. Con independencia de es

tos factores, la conversión depende de la concentración del monómero, de la relación molar entre catalizador co-catalizador y de la temperatura de reacción.

Danusso y col. (51) estudian la cinética de polimerización de estireno con el sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{TiCl}_4$, poniendo de manifiesto que coexisten dos procesos, uno el de polimerización y otro el de decrecimiento de la actividad catalítica del sistema. El primero sigue una cinética de primer orden respecto a la cantidad de catalizador y a la concentración del monómero; el segundo es función exclusiva del tiempo.

Siguiendo el estudio con este sistema catalítico, Dannusso y Sianesi (52) proponen dos reacciones simultáneas en la polimerización propiamente dicha: la primera, de tipo aniónico, conduce al poliestireno isotáctico; otro proceso, de tipo catiónico -catalizado por TiCl_4 o TiCl_3 - daría polímero amorfo. Dannusso, Calcagno y Sianesi (53) determinan las condiciones óptimas del proceso de polimerización estereoespecífica y su energía de activación.

Por su parte Kern y Richard (54) estudian la reacción del estireno con los sistemas catalíticos tetracloruro, tetrabromuro, tetraioduro y tetraetóxido de ti-

tanio y trietilaluminio. A través de experiencias cinéticas, determinan que el curso y extensión del proceso depende de la temperatura, concentración y orden de acción de los reaccionantes.

El hecho de que no haya una total coincidencia entre los resultados obtenidos por unos y otros autores, encuentra fácil explicación en la naturaleza heterogénea del proceso de polimerización, hecho que se discutirá en los capítulos siguientes, en relación con los resultados de las investigaciones objeto de esta memoria.

II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El estudio crítico de los mecanismos de polimerización estereoespecífica de alquenos reunidos en el capítulo anterior -ninguno de los cuales puede interpretar de modo satisfactorio la totalidad de los hechos experimentales conocidos a este respecto-, han hecho aconsejable adoptar la teoría de Cossee (30) como hipótesis de trabajo en nuestro intento de aportar nuevos conocimientos al establecimiento inequívoco de las causas y curso de formación de polímeros estereorregulares.

Según el referido autor, los centros activos del sistema catalítico aparecen como resultado de una doble acción que el alquilaluminio ejerce sobre el compuesto metálico: (a) eliminación de un cierto número de ligandos aniónicos de la red cristalina del catalizador, precisamente de la superficie del cristal; (b) sustitución de otros aniones por grupos alquilo procedentes del compuesto organometálico. La actividad catalítica del sistema residiría, por consiguiente, en iones metálicos unidos a grupos alquilo que, a su vez, presentan huecos en algunos de los puntos adyacentes de la red cristalina.

Por cuanto las afirmaciones anteriores no se apoyan en ningun hecho experimental específico, es evidente que la aceptación de las mismas exige la comprobación previa de que el co-catalizador es capaz de llevar a cabo las dos acciones que se le atribuyen. Considerando las dificultades experimentales que comporta el estudio de compuestos no estequiométricos -los que resultarían de la reacción del triálquilaluminio con las unidades superficiales del catalizador- y lo inseguro de los resultados que pudieran obtenerse, nos planteamos en primer lugar la posibilidad de poner de manifiesto las referidas acciones del compuesto organometálico utilizando como sustrato un halogenuro orgánico saturado: el cloruro de bencilo. La desconexión inicial, entre el par cloruro de bencilo/trietilaluminio y un sistema catalítico típico de polimerización estereoespecífica -por ejemplo, tricloruro de vanadio/trietilaluminio utilizado en la segunda fase del trabajo- es sólo aparente, por cuanto la polaridad de los enlaces carbono/cloro en ambos compuestos es del mismo orden de magnitud -diez por ciento iónicos- y el catalizador modelo -cloruro de bencilo- originaría un catión carbonio moderadamente estable por resonancia.

Las ventajas que comporta la investigación en catalizadores modelo aparecen evidentes como resultado de las siguientes consideraciones:

(a) La eliminación de iones halogenuro -primero de los procesos a través de los que se origina la especie catalítica- si conduce en el caso de compuestos metálicos a una unidad formalmente positiva pero de difícil estudio (fig.13), originaría en el modelo un catión carbonio

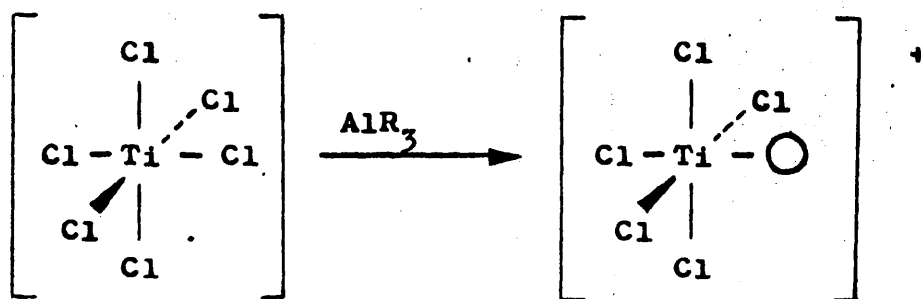
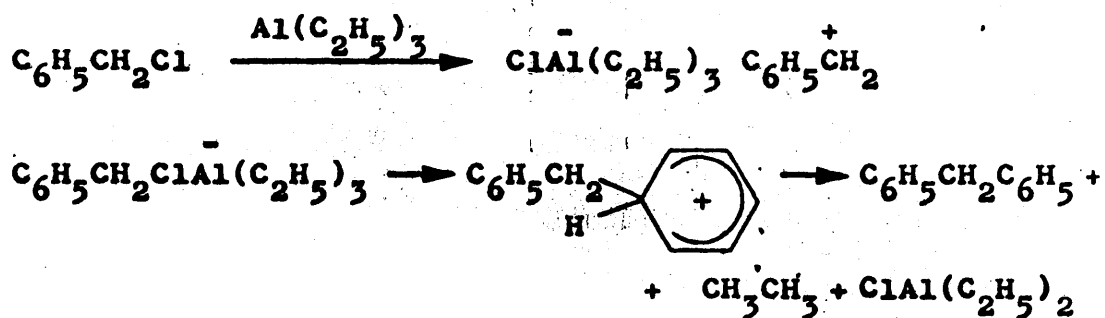


FIGURA 13 .

Presunta formación de un centro activo :

(1) eliminación de aniones.

cuya existencia -aún fugaz- en el medio de reacción podría reconocerse mediante captura por un agente nucleófilo



(por ejemplo, un compuesto aromático).

(b) La reacción paralela a la transferencia de un grupo alquilo al catalizador -última etapa en la formación del centro activo (fig. 14) - sería la alquilación

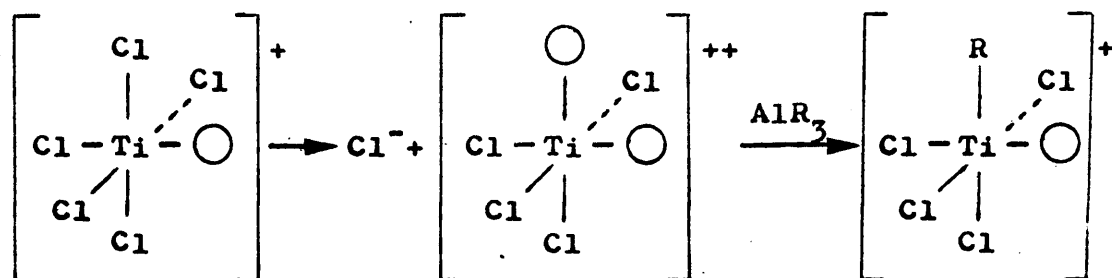
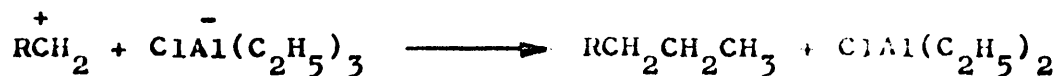


FIGURA 14 .

Presunta formación de un centro activo

(ii) alquilación del catalizador.

del catión carbonio anterior -o de un precursor inmediato,- por el anión complejo $\text{ClAl}^-(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, incrementando así en dos eslabones su cadena hidrocarbonada:



El problema de evidenciar las acciones oxidante y alquilante del compuesto organometálico se traslada en el estudio con modelos a la identificación de dos hidrocarburos (difenilmetano y n-propilbenceno en el ejemplo considerado).

Por otra parte, este tipo de tratamiento de las

cuestiones que suscita la formación de la especie catalítica, permite iniciar la investigación de algunas particularidades observadas en la polimerización de determinados alquenos cuando se lleva a cabo con sistemas catalíticos obtenidos en ausencia y en presencia del monómero a polimerizar (55): si los integrados por tetraalcóxidos de titanio/trietilaluminio dimerizan el etileno a 1-buteno, cuando la reacción catalizador/co-catalizador se lleva a cabo en corriente del propio etileno, el material resultante es polímero estéricamente ordenado. Por cuanto el comportamiento diferencial de los sistemas catalíticos resultantes en ambos casos ha de deberse a algún modo de inclusión del grupo insaturado en la especie activa, consideramos de interés -en la línea de estudio con modelos- investigar la acción del trietilaluminio sobre un halogenuro orgánico insaturado, reacción de la que hallamos precedentes dentro de nuestro propio grupo de trabajo (56). Con el objetivo citado, se eligió el 2-bromo-1,1,3-trifenilpropeno, de cuya síntesis y comportamiento frente al par trietilaluminio/benceno se da cuenta en el capítulo III de esta memoria.

Considerando, de otra parte, que la especie catalítica responsable de la polimerización específica de alquenos se origina en la reacción del compuesto metálico de transición con el trialkilaluminio y que ambos com

puestos siguen en contacto a lo largo de todo el proceso de crecimiento macromolecular, la continua modificación de los centros activos es una reacción perfectamente previsible. En este sentido, las investigaciones de Alberola y Márquez (57) sobre polimerización de estireno con el sistema tricloruro de vanadio/trietilaluminio han suscitado el problema de la posible existencia de dos reacciones simultáneas a lo largo del proceso: de una parte, la polimerización estereoespecífica, de otra, la evolución del sistema catalítico que la gobierna. Los resultados obtenidos por dichos autores son interpretables, y admitiendo la actuación de dos mecanismos de polimerización sobre una especie catalítica de naturaleza constante, ya a través de la existencia de un único mecanismo reversible -crecimiento de la macromolécula y degradación de la misma- que actuaría sobre distintos estados de evolución del catalizador, es decir, sobre infinitos catalizadores todos ellos diferentes entre sí.

Con objeto de determinar la extensión y las circunstancias en que se produce dicha evolución de la especie catalítica, nos planteamos el estudio cinético-estructural de la influencia que la reacción catalizador-trietilaluminio ejerce en la cantidad y en las características de los polímeros que se obtienen con distintos estados de mutación del sistema catalítico. Como tal se han

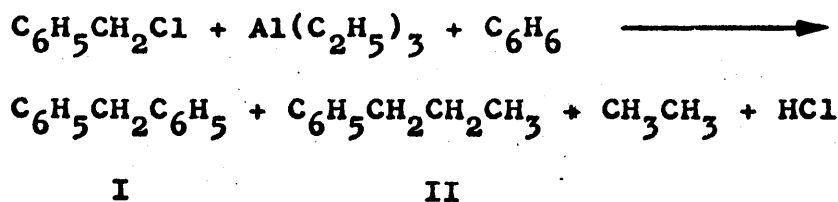
elegido los integrados por tricloruro de vanadio/trietilaluminio y oxiclорuro de vanadio/trietilaluminio, con cuyo concurso se ha llevado a cabo la polimerización de estireno en condiciones tipificadas. La utilización de este monómero ha parecido aconsejable no tanto por su fácil manejo como por poseer un sustituyente voluminoso - el grupo fenilo - que permitiría establecer diferencias notables en relación con su encajamiento en los defectos cristalinos superficiales del catalizador, de acuerdo con nuestra hipótesis de trabajo. Manteniendo constantes las condiciones operativas que gobiernan un proceso de polimerización estereoespecífica, - proporción molar catalizador/co-catalizador, concentración de monómero, tiempo y temperatura - y variando únicamente el tiempo de reacción previa entre el compuesto de vanadio y el trietilaluminio, se ha determinado la influencia del estado de evolución de la especie catalítica en la cantidad y en la naturaleza del poliestireno formado (capítulo IV de esta memoria). Ello ha exigido proceder a la identificación completa de los polímeros obtenidos mediante sus masas moleculares medias (viscosimetría), grado de cristalinidad (difracción de rayos X), intervalos de fusión, etc.

III. FORMACION DE LA ESPECIE CATALITICA

ESTUDIO CON MODELOS

En páginas precedentes se han destacado ya los objetivos perseguidos en muchos estudios acerca de la formación de centros activos de polimerización estereoespecífica utilizando modelos orgánicos sencillos: aceptada la teoría de Cossee (30) como hipótesis de trabajo, evidenciar las posibles acciones oxidante y alquilante del trietilaluminio que originarían la especie catalítica.

Dichas acciones aparecen bien de manifiesto cuando un halogenuro de alquilo se enfrenta a trietilaluminio en presencia de benceno como aceptor de cationes carbonio. Así, el cloruro de bencilo origina difenilmetano (I), p.f. 26°C, y n-propilbenceno (II), p.e. 159°C, que pueden separarse con facilidad por destilación a presión reducida y cromatografía en columna de gel de sílice o gas-líquido de las fracciones obtenidas. Como productos gaseosos se obtienen asimismo etano y cloruro de hidrógeno.



Las sustancias anteriores se han identificado concluyentemente por comparación de sus constantes físicas con las descritas en la bibliografía y mediante estudio de sus espectros RMN. El correspondiente a I (figura 15) muestra un singlete a $\tau = 6.17$ ppm característico de su grupo metileno y una señal a $\tau = 2.99$ ppm correspondiente a los protones aromáticos. De modo análogo, en el caso de II (figura 16) se registra un triplete centrado en $\tau = 9.10$ ppm (grupo metilo), un sextete a $\tau = 8.40$ ppm (grupo metileno en β respecto al núcleo), un triplete centrado en $\tau = 7.48$ ppm ($\alpha\text{-CH}_2$) y, por último, una señal a $\tau = 2.87$ ppm correspondiente a los hidrógenos aromáticos.

Como complemento de la identificación de los productos obtenidos, el ácido clorhídrico se fija mediante una solución acuosa de nitrato de plata y el etano se caracteriza por su espectro IR (figura 17), obtenido en fase gaseosa después de recogerlo al estado líquido a muy baja temperatura.

Los resultados obtenidos en la reacción anterior ponen de manifiesto las acciones oxidante y reductora del trialquilaluminio. En efecto, la formación de difenilmetano (I) puede interpretarse a través de un proceso de sustitución aromática electrófila, en la que interviene el catión carbonio resultante de la salida co-

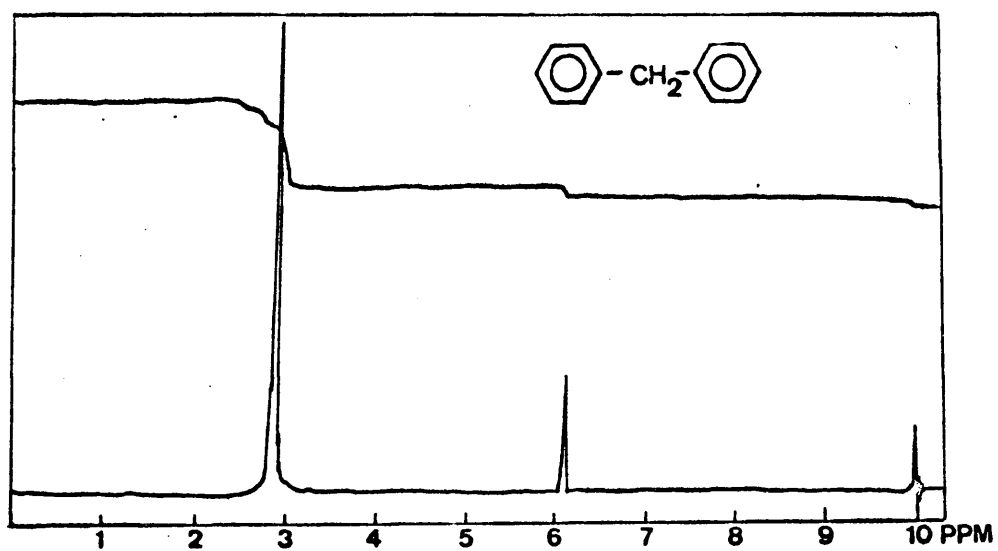


FIGURA 15 .

Espectro RMN de difenilmetano .

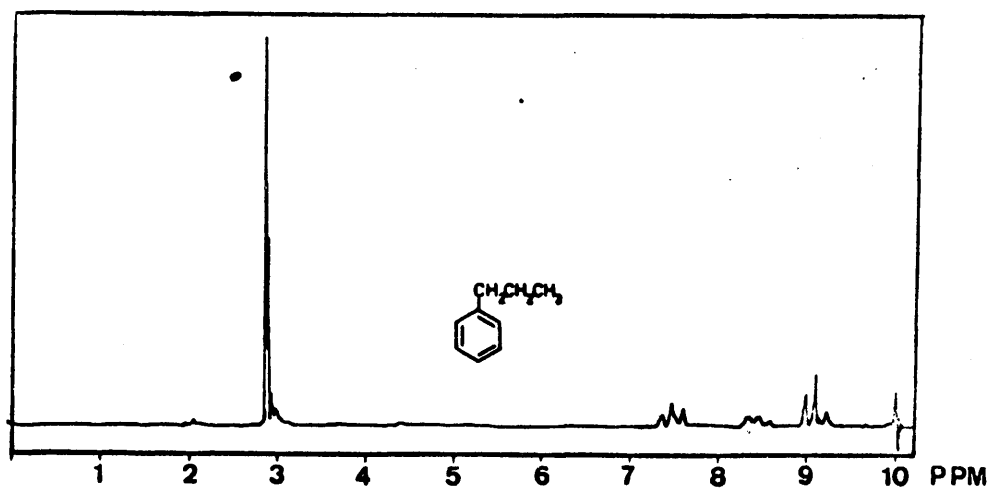


FIGURA 16 .

Espectro RMN de n-propilbenceno .

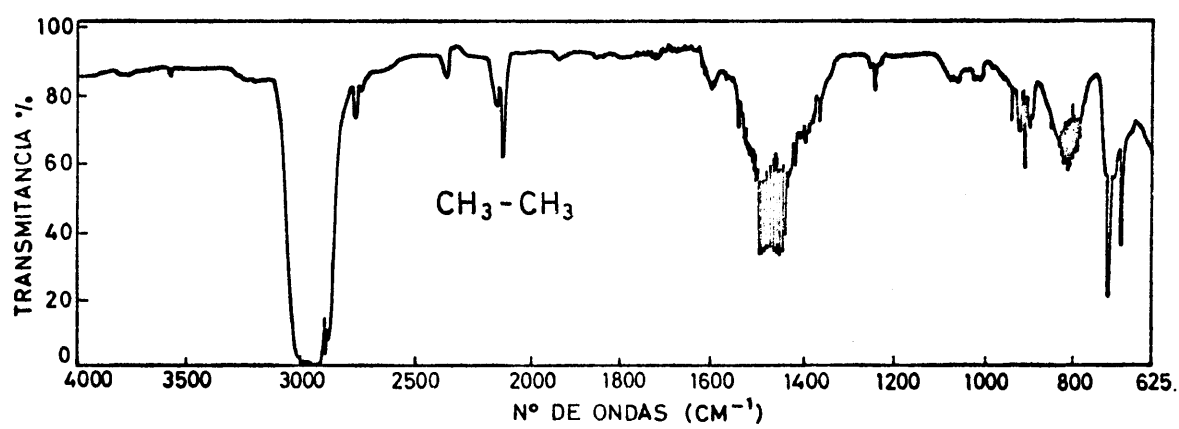
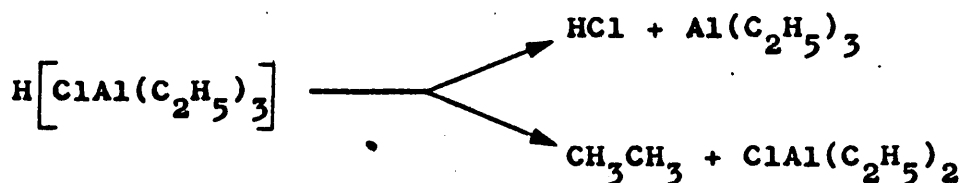
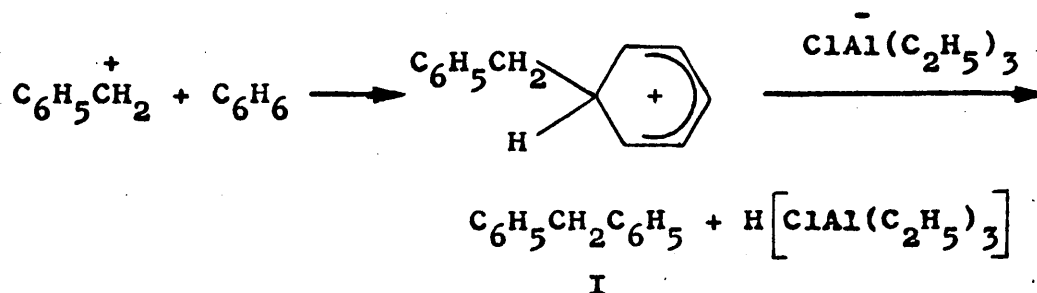
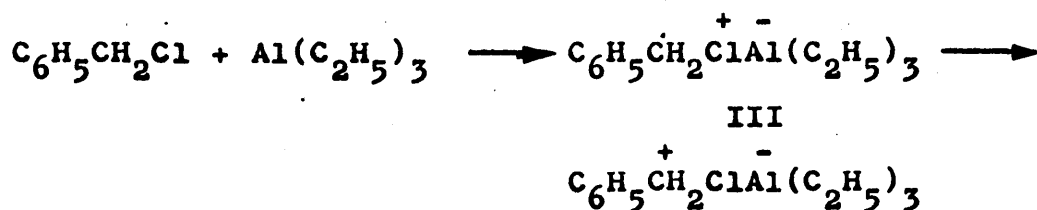


FIGURA 17 .

Espectro IR de etano .

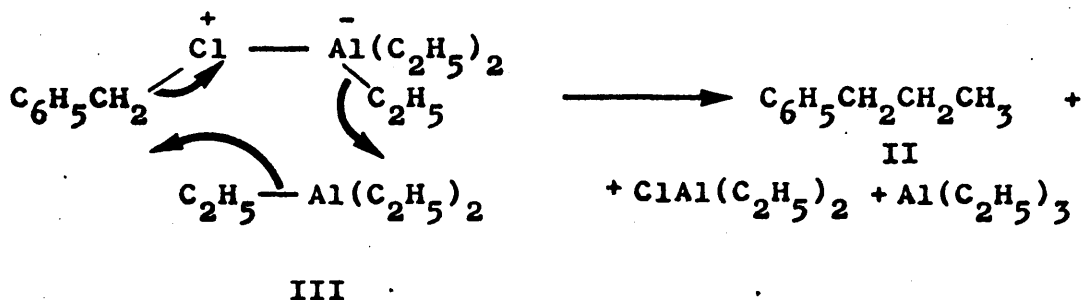
mo anión del átomo de halógeno. El esquema de la secu
cia de reacciones sería el siguiente:



La formación de cationes carbonio en procesos de este tipo ha sido puesta de modo absolutamente con-
cluyente por Alberola, Delgado y Fernández (58).

El n-propilbenceno (II) es el compuesto resul
tante de la alquilación del halogenuro inicial por un
grupo etilo procedente del trialquilaluminio. En efecto,
el complejo intermediario III puede experimentar un des

plazamiento circular de electrones de acuerdo con el es-
quema siguiente, en el que interviene una segunda molé-
cula de compuesto organometálico.



El mecanismo de las reacciones de este tipo ha
sido establecido de forma inequívoca por Alberola y Fer-
nández (59), con el empleo de compuestos halogenados óp-
ticamente activos.

Los resultados obtenidos en esta serie de ex-
periencias revelan que los trialquilaluminios -sustan-
cias electrónicamente deficientes- pueden originar io-
nes positivos por eliminación de un átomo de halógeno co-
mo anión; por otra parte, al estado de complejos en los
que el aluminio tiene carácter aniónico, pueden actuar
también como donadores de carbaniones con la alquila-
ción correspondiente del substrato sobre el que actúan.

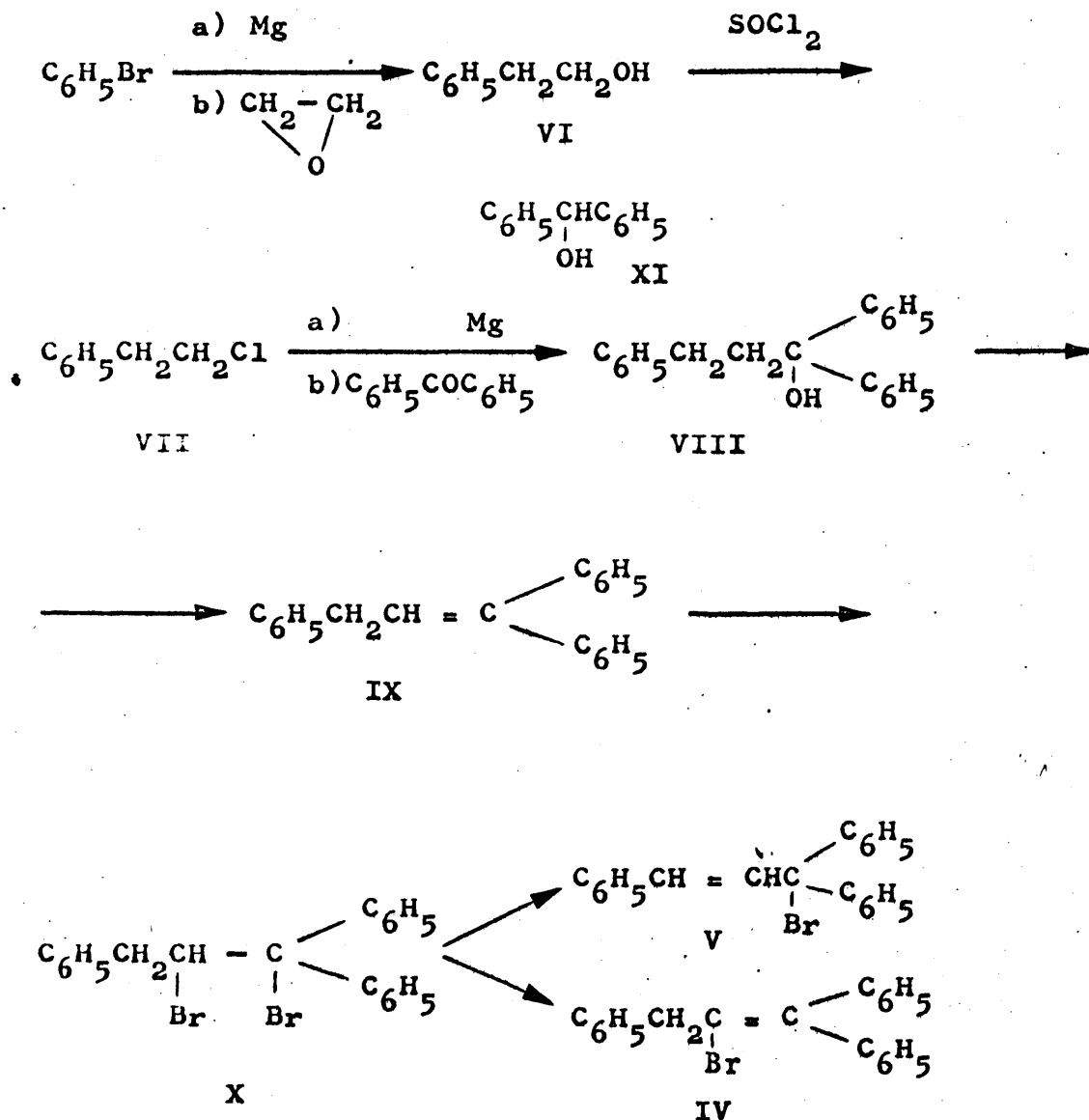


En relación con el comportamiento de alquenos halogenados frente a los sistemas trialquilaluminio/compuesto aromático no se han hallado precedentes bibliográficos. Únicamente se han encontrado escasas referencias al comportamiento del cloruro de vinilo (60) y de otros cloroalquenos (61) en presencia de catalizadores estereoespecíficos de polimerización; en todos los casos conocidos tiene lugar la incorporación del halógeno a la macromolécula. En relación con halogenuros de tipo alílico, existen datos poco concretos sobre la reacción de 3-cloropropeno con trietilaluminio (62) y en torno a la deshidrocloración del cloruro de propargilo por acción del citado reactivo (63).

Con el objeto de iniciar una dirección de trabajo en relación con el comportamiento de olefinas halogenadas frente a trialquilaluminios, en presencia de hidrocarburos aromáticos, se ha investigado la síntesis del 2-bromo-1,1,3-trifenil-1-propeno (IV) y del 3-bromo-1,1,3-trifenil-1-propeno (V) y su reacción con el sistema trietilaluminio/benceno; los posibles resultados de estas experiencias constituirían datos de especial interés en relación con la preparación de sistemas catalíticos estereoespecíficos en presencia de hidrocarburos no saturados (64).

Como esquema de síntesis de los derivados ha-

logenados IV y V se proyectó el que se indica a continuación, que corresponde al plan de trabajo desarrollado:



La reacción del bromuro de fenilmagnesio con óxido de etileno, seguida de hidrólisis del alcóxido intermediario, conduce a alcohol β-feniletílico (VI), cuyo espectro IR (figura 18) confirma su identidad. El tra

tamiento de VI con cloruro de tionilo origina β -cloroetilbenceno (VII), caracterizado inequívocamente por su espectro RMN (figura 19): los tripletes con centro en $\tau = 6.30$ ppm y $\tau = 6.95$ ppm corresponden a ambos grupos metileno y la señal a $\tau = 2.70$ ppm a sus protones aromáticos.

La reacción del magnesiano correspondiente a VII con benzofenona ofrece particular interés y requiere un estudio detallado en las dos variantes seguidas:

1. Hidrólisis con ácido clorhídrico diluido.

Si la masa de reacción del cloruro de β -feniletilmagnesio con benzofenona se trata con ácido clorhídrico 1N, la destilación a presión reducida de la masa orgánica resultante, seguida de cromatografía en columna de gel de sílice de las fracciones obtenidas, permite aislar los siguientes compuestos:

(a) Difenilcarbinol (XI), p.f. 65°C , contenido como producto principal de una fracción que pasa a $120-145^{\circ}\text{C}/3.5$ mm. Sus cifras analíticas coinciden con las exigidas por XI y su espectro IR (fig. 20) muestra, como bandas más características, las registradas a 3410 cm^{-1} (ν OH), 1320 cm^{-1} (ν CO) y 1170 cm^{-1} (δ OH); la posición de éstas últimas indica que el hidróxilo se encuentra unido a un carbono secundario. Por otra parte, su espectro RMN (fig. 21) confirma concluyentemente los datos ante-

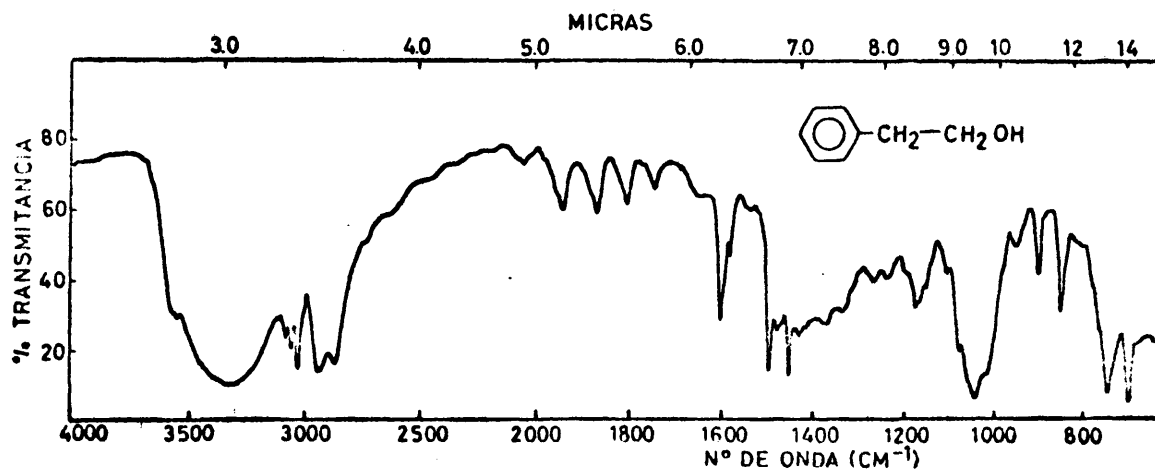


FIGURA 18 .

Espectro IR de β -feniletanol.

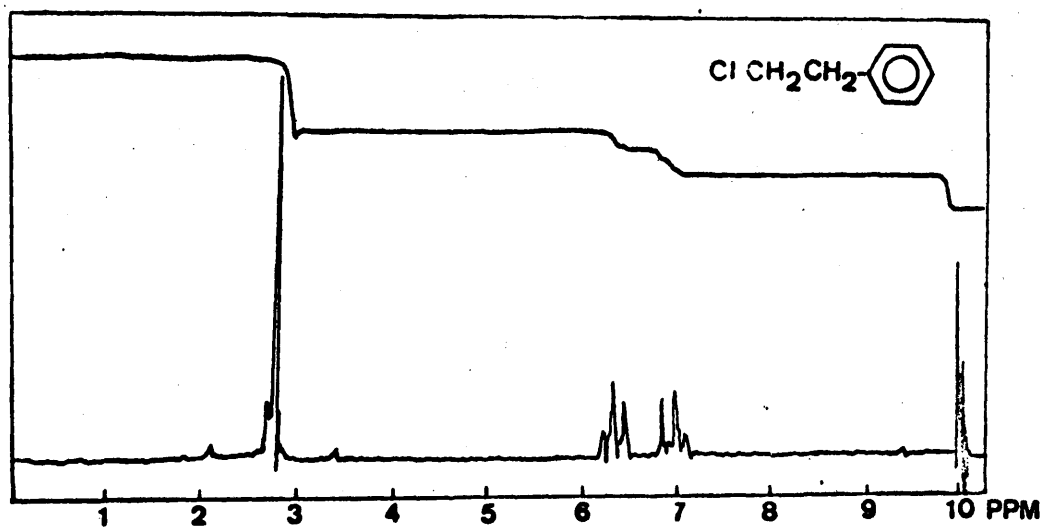


FIGURA 19 .

Espectro RMN de β -cloroetilbenceno.

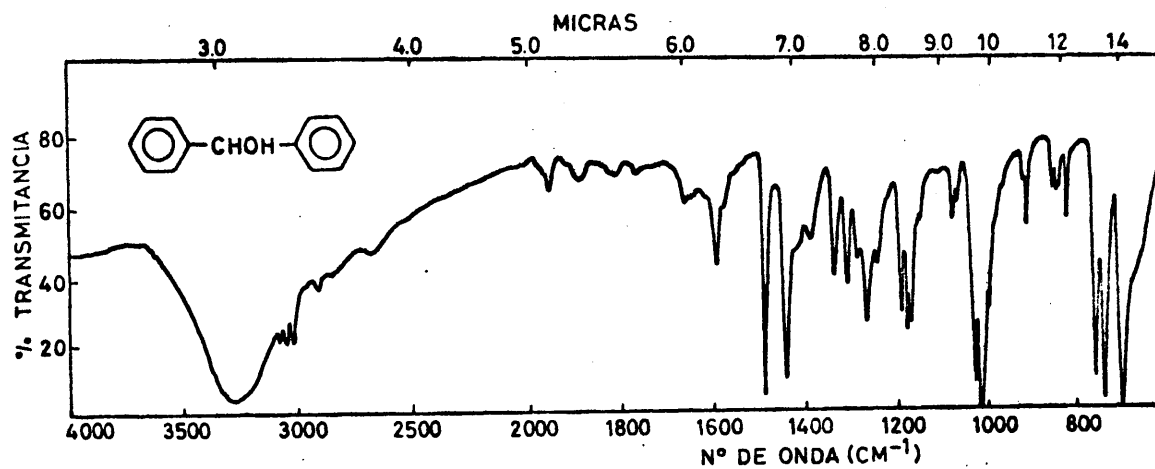


FIGURA 20 .

Espectro IR de difenilcarbinol.

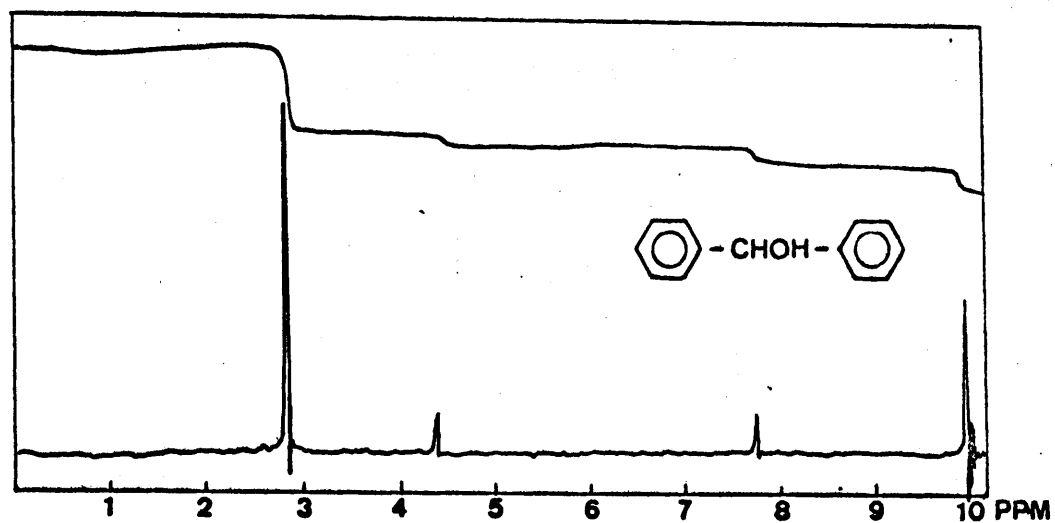


FIGURA 21 .

Espectro RMN de difenilcarbinol.

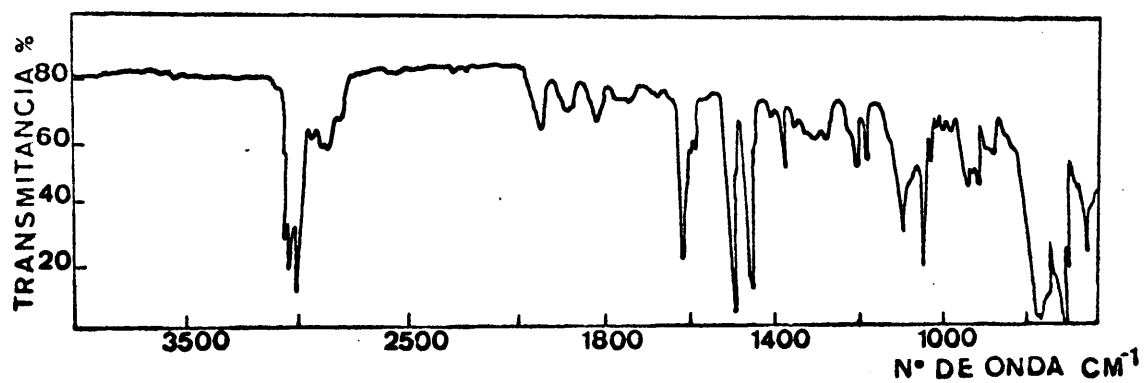


FIGURA 22 .

Espectro IR de 1,1,3-trifenilpropeno.

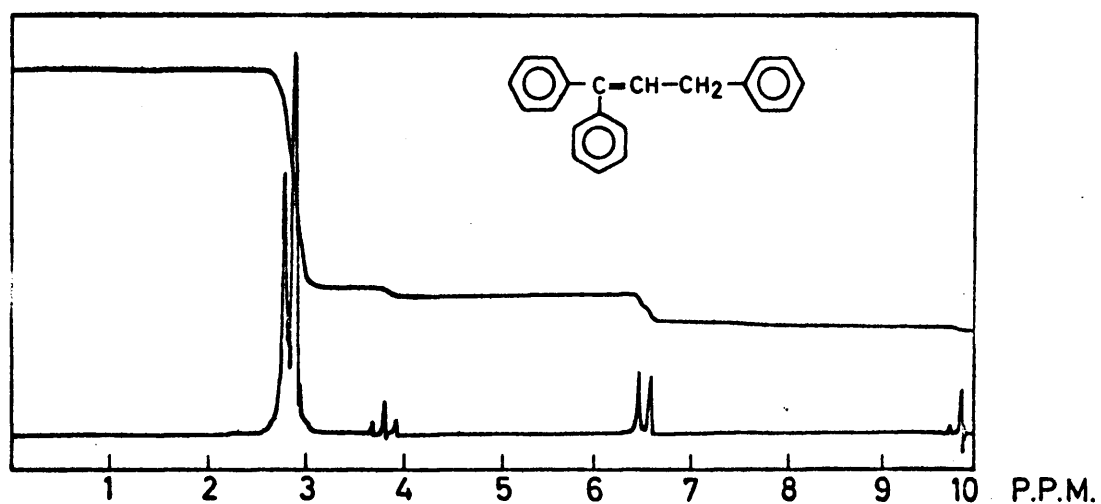


FIGURA 23 .

Espectro RMN de 1,1,3-trifenilpropeno.

riores. Presenta sendos singletes a $\tau = 4.35$ ppm (hidrógeno metínico) y $\tau = 7.10$ ppm (protón hidroxílico) además de la señal a $\tau = 2.80$ ppm característica de los hidrógenos aromáticos.

(b) 1,1,3-Trifenilpropeno (IX), líquido incoloro de p.e. $192\frac{0}{3.5}$ mm, que se aisla por cromatografía en columna de gel de sílice -75 por ciento de benceno y 25 por ciento de éter de petróleo como fase móvil- de la fracción de destilación que pasa a 150-190°C a 4 mm. Su espectro IR (fig. 22) presenta bandas características a 1600 y 1490 cm^{-1} (ν C=C aromático) y una señal a 1580 cm^{-1} debida a la conjugación doble enlace/ núcleos aromáticos. Por otra parte, como datos más concluyentes, su espectro RMN (fig. 23) muestra un doblete con centro en $\tau = 6.60$ ppm debido al grupo metileno, un triplete a $\tau = 3.81$ ppm correspondiente al protón olefínico y dos singletes a $\tau = 2.76$ ppm y $\tau = 2.87$ ppm característicos de los protones aromáticos.

(c) 1,1,3-Trifenilpropanol (VIII), sólido blanco de p.f. 85°C, obtenido como fracción última en la misma separación cromatográfica. Su espectro IR (fig. 24) muestra una banda de alcohol poco asociado a 3540 cm^{-1} (ν OH) —como corresponde a su carácter terciario, fuertemente bloqueado— y vibraciones de tensión de los grupos meti-

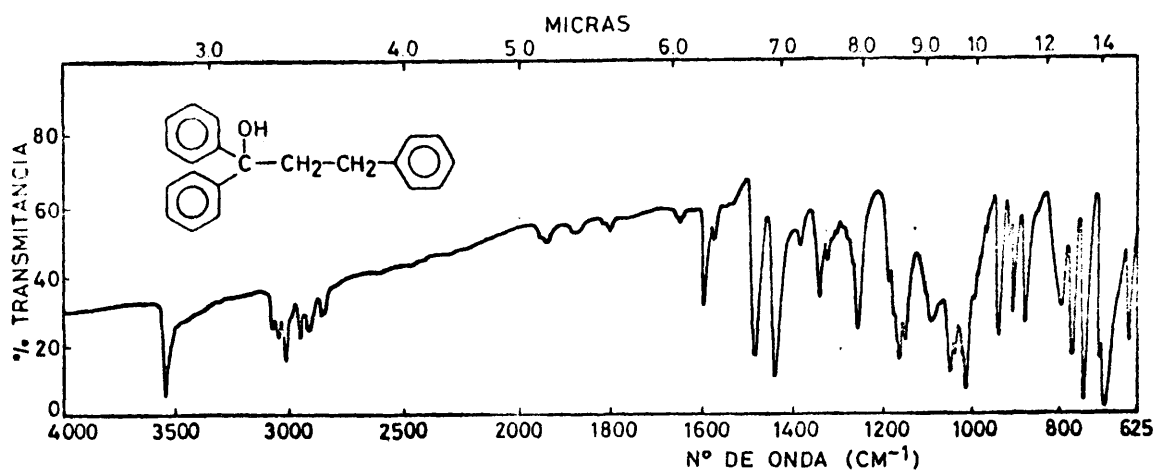


FIGURA 24

Espectro IR de 1,1,3-trifenilpropanol.

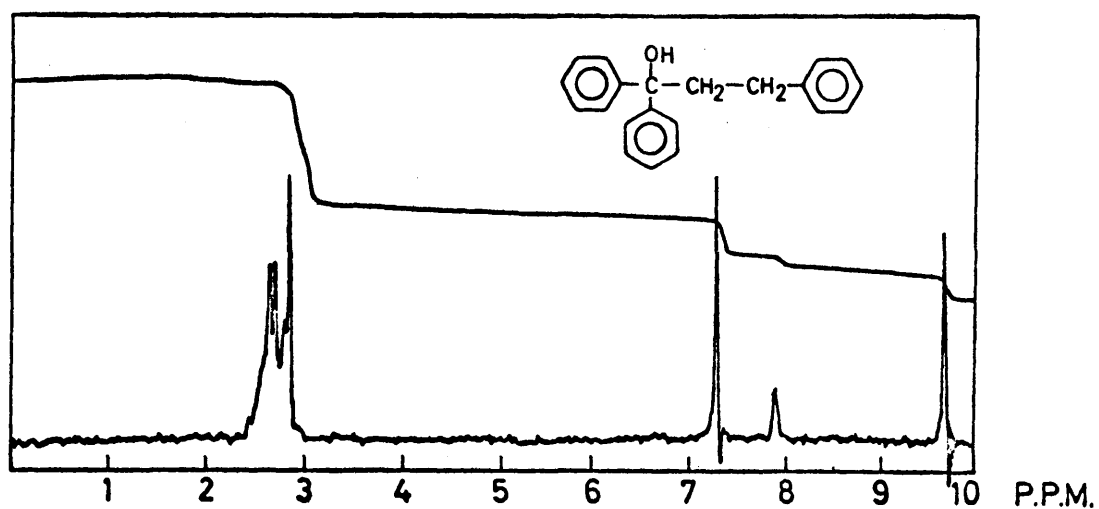


FIGURA 25

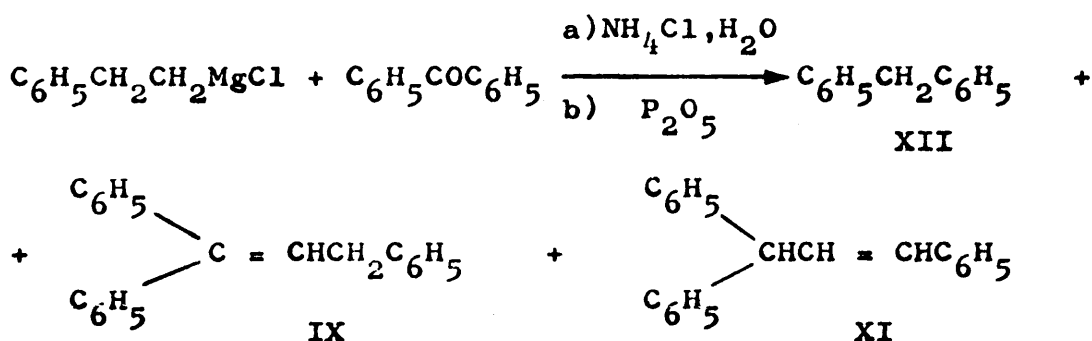
Espectro RMN de 1,1,3-trifenilpropanol.

leno a 2920 cm^{-1} (νCH asimétrica) y a 2870 cm^{-1} (νCH simétrica). Por otra parte, su espectro RMN (fig. 25) presenta sendos singletes a $\tau = 7.50\text{ ppm}$ (grupos metileno) y a $\tau = 8.15\text{ ppm}$ (hidroxilo alcohólico); el fuerte descenso en intensidad de esta última señal cuando el compuesto se agita con agua pesada—lo cual es consecuencia del intercambio hidrógeno alcohólico/denterio— confirma la asignación de modo inequívoco.

2. Hidrólisis con cloruro amónico, seguida de tratamiento con pentóxido de fósforo. La deshidratación parcial del alcohol VIII a la olefina respectiva (IX) observada en el caso anterior hizo aconsejable la hidrólisis del producto de reacción entre el cloruro de β -fenilmagnesio y la benzofenona con solución acuosa de cloruro amónico. El producto de la misma es un líquido—de cuyo seno se separa un sólido—; el espectro IR de la mezcla revela la presencia de VIII (vibración de tensión del grupo hidroxilo) y de IX. Con el objetivo de completar la deshidratación de VIII—que ocurre espontáneamente, aún en condiciones muy suaves de hidrólisis— se trata la masa obtenida con pentóxido de fósforo y la resultante se somete a destilación a presión reducida. Los productos obtenidos son los siguientes:

(a) Difenilmetano (XII), sólido incoloro p.f. 25° , que constituye la totalidad de la fracción que pasa a

110-1302/4 mm. Su identidad se establece con base en sus constantes físicas -coincidentes con las bibliográficas- y sus espectros IR y RMN. El primero coincide con el descrito (65); las bandas que aparecen en el segundo (fig.15) a $\tau = 6.05$ ppm (singlete, grupo metileno) y a $\tau = 2.75$ ppm (singlete, protones aromáticos), en la relación de intensidades exigidas por el compuesto, con - firman plenamente su identidad.



Con objeto de verificar los posibles orígenes de XII, se ha estudiado su presencia en los productos reaccionantes. Tanto el cloruro de β -feniletilo como la benzofenona de partida se hallaban totalmente exentas de difenilmetano (espectros IR, RMN, y gascromatografía). Por otra parte, XII no se forma tampoco por acción del pentóxido de fósforo sobre la benzofenona, el difenilcarbinol o la mezcla de ambos; los productos que se aislan después de los tratamientos respectivos originan espectros IR y RMN completamente superponibles con los iniciales. Como consecuencia inmediata e inequívoca de to-

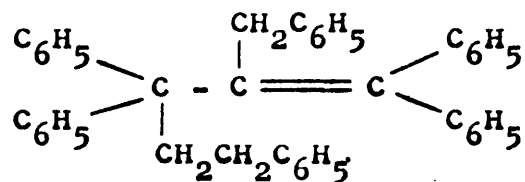
do ello, XII resulta de la reacción entre el compuesto de Grignard y la benzofenona, a través de un posible mecanismo que se discute mas adelante.

(b) 1,1,3-Trifenilpropeno (IX), p.e. 192°/3.5 mm, que se aisla - junto con benzofenona intransformada y difenilmetano - por cromatografía en columna de gel de silice de la fracción que destila entre 130° y 150°/3 mm. Su espectro RMN (fig. 23) presenta un doblete a $\tau = 6.55$ ppm (grupo metileno), un triplete a $\tau = 3.85$ ppm (pro-tón olefínico) y dos singletes a $\tau = 2.76$ ppm y $\tau = 2.87$ ppm (hidrógenos aromáticos) que lo caracterizan de modo concluyente.

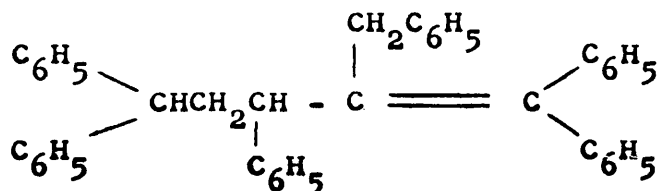
(c) 1,3,3-Trifenilpropeno (XI), sólido blanco p.f. 85°, que se aisla por cristalización parcial de la fracción que destila entre 195-198°/4 mm. Su espectro RMN (fig. 28) muestra un doblete a $\tau = 5.20$ ppm atribuible al protón metínico y un multiplete con centro en $\tau = 3.70$ ppm que debe corresponder a los dos hidrógenos olefínicos, fuertemente acoplados con el anterior; los proto-nes aromáticos producen la señal que se registra a $\tau = 2.86$ ppm (singlete).

(d) Por último, se caracteriza un sólido de p.f. 155° C, cuyas cifras analíticas, espectro IR (fig. 26) y espec

tro RMN (fig. 27) autorizan asignarle una naturaleza de dímero de la olefina buscada, al que puede corresponder las estructuras XIII o XIV.



XIII



XIV

La conversión del 1,1,3-trifenilpropeno (IX) en el dibromoderivado X por reacción con bromo en tetracloruro de carbono nos permite aislar 1,2-dibromo-1,1,3-trifenilpropano (X) al estado puro, por cuanto la masa resultante elimina con gran facilidad bromuro de hidrógeno y se transforma directamente en 2-bromo-1,1,3-trifenilpropeno (IV), p.f. 97°C.

La estructura de este compuesto ha quedado per

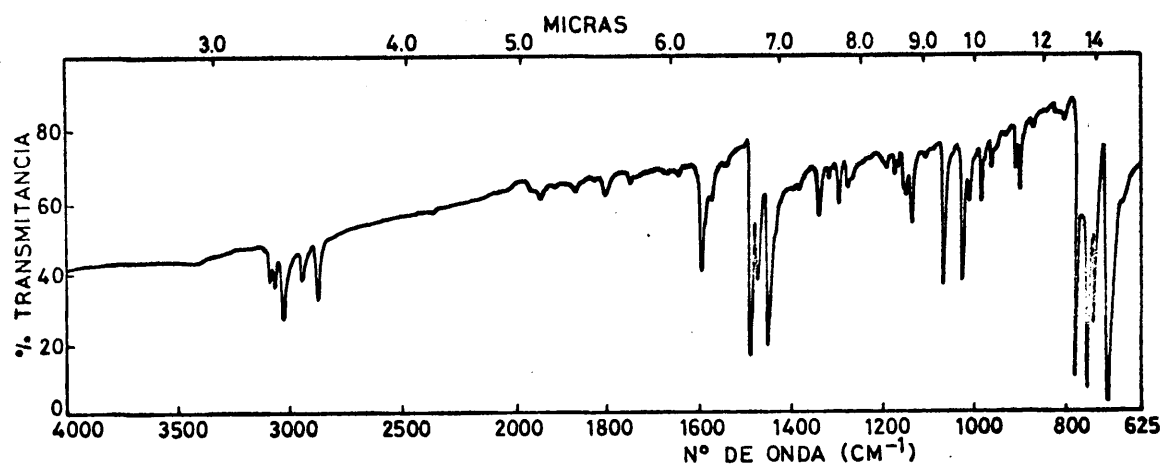


FIGURA 26

Espectro IR de los dímeros de 1,1,3-trifenilpropeno.

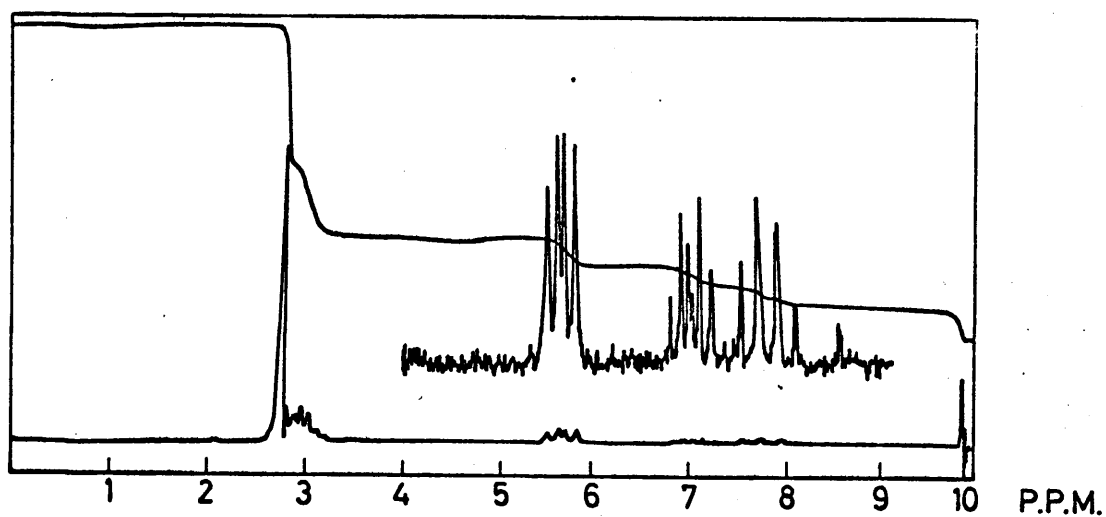


FIGURA 27

Espectro RMN de los dímeros de 1,1,3-trifenilpropeno.

fectamente establecida por sus cifras analíticas y sus espectros UV y RMN. En efecto, el primero muestra un máximo a $\lambda = 244 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.11$) - en solución de etanol - que indica la fuerte conjugación existente entre el enlace olefínico y los núcleos aromáticos. Los datos bibliográficos (66) existentes sobre compuestos referibles revelan que a las unidades estructurales del tipo $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{CH}_2$ y $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{CHR}$ corresponden absorciones de $\lambda_{\text{máx.}} = 230 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.3$) y $\lambda_{\text{máx.}} = 273 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.3$), respectivamente, y que la unión de un átomo de bromo al primero de los sistemas produce desplazamientos batocrómicos del orden de $\Delta\lambda = 17 \text{ m}\mu$.

Por otra parte, el espectro RMN (fig. 29) de IV revela asimismo su identidad. Se observan dos únicas bandas a $\tau = 6.10 \text{ ppm}$ (singlete, grupo CH_2) y $\tau = 2.83 \text{ ppm}$ (singlete, hidrógenos aromáticos) con la relación de intensidades 2:15.

El 2-bromo-1,1,3-trifenilpropeno (IV) es totalmente inerte frente al sistema trietilaluminio-benceno. Después de 16 horas de calefacción a reflujo se recupera el producto inicial completamente intransformado, como evidencian sus características físicas y su espectro RMN, perfectamente superponible con el correspondiente al compuesto inicial.

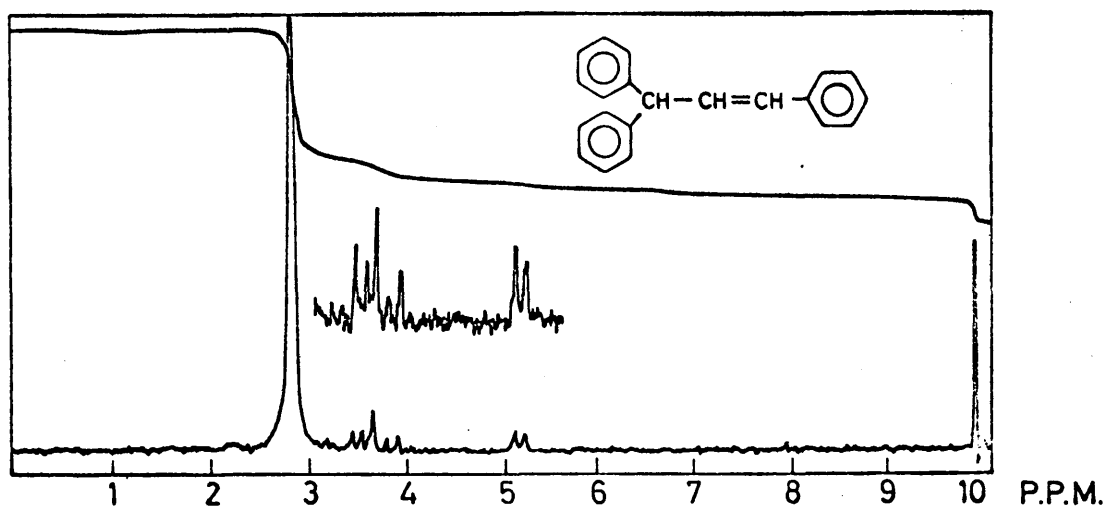


FIGURA 28

Espectro RMN de 1,3,3-trifenilpropeno.

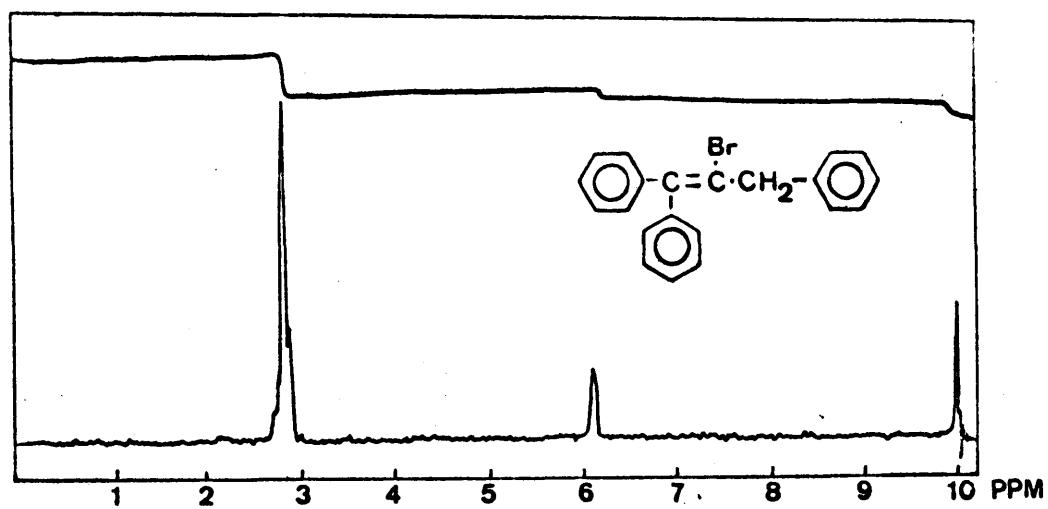
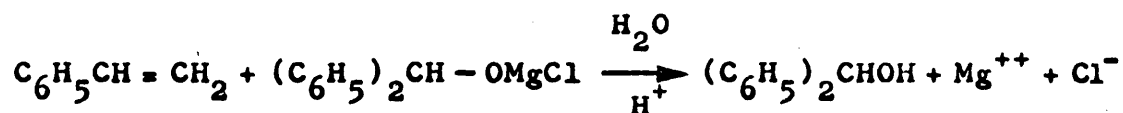
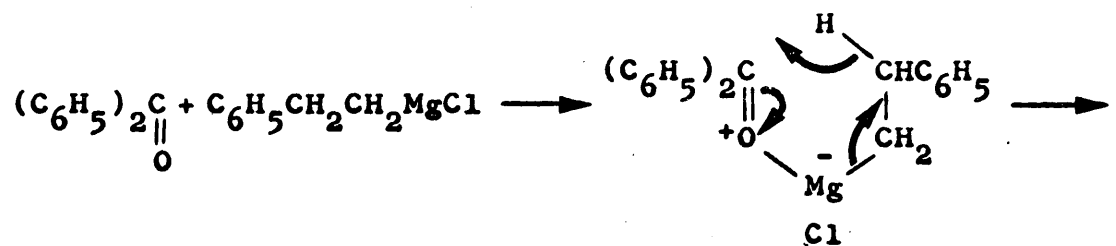


FIGURA 29

Espectro RMN de 2-bromo-1,1,3-trifenilpropeno.

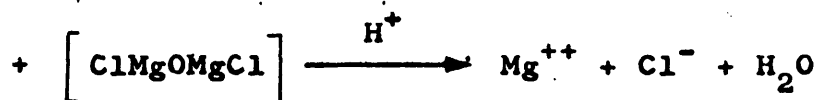
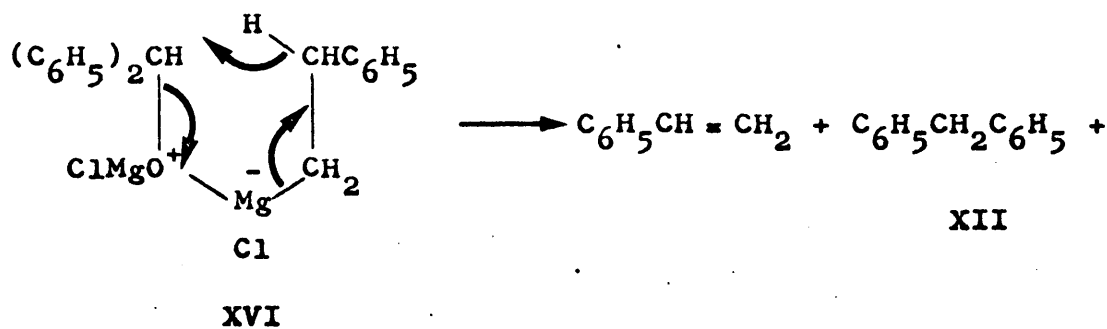
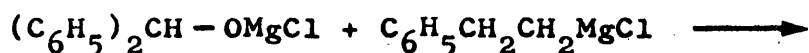
Los resultados obtenidos en la segunda serie de experiencias descritas ofrecen algunas peculiaridades de interesante discusión. Como primero de los distintos aspectos a considerar, si la deshidratación de VIII a IX y la producción de difenilcarbinol (XI) por reacción del cloruro de β -feniletilmagnesio con benzofenona puede considerarse normales - existen numerosos precedentes acerca de la acción reductora de los compuestos de Grignard frente a cetonas con fuerte grado de impedimento estereo (67) - la producción de difenilmetano (XII) constituye un proceso del que no se han hallado referencias. Esta reducción podría interpretarse con base en un esquema que tendría como origen el propuesto por Whitmore (68) para la producción de alcoholes secundarios por acción de un magnesiano sobre una cetona que, aplicado a nuestro caso - formación de difenilcarbinol (XI) -, podría formularse como sigue:



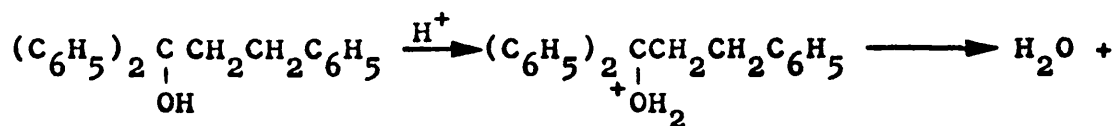
XV

XI

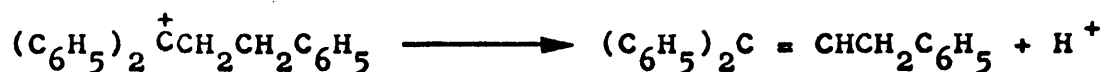
Por cuanto el átomo de oxígeno de XV posee dos pares electrónicos no compartidos y un acusado carácter aniónico, dicho intermediario puede coordinar una segunda molécula de magnesiano y originar difenilmetano (XII) a través de un desplazamiento circular de electrones se mejante al anterior - que tendría lugar en el complejo XVI :



Con independencia del 1,1,3-trifenilpropeno (IX) compuesto resultante de la deshidratación del alcohol VIII en el medio ácido en que se actúa, de acuerdo con el siguiente mecanismo monomolecular -el catión carbonio XVII es bastante estable-, la formación de la olefina isómera 1,3,3-trifenilpropeno (XI) es fácilmente interpretable a través de un cambio prototrópico



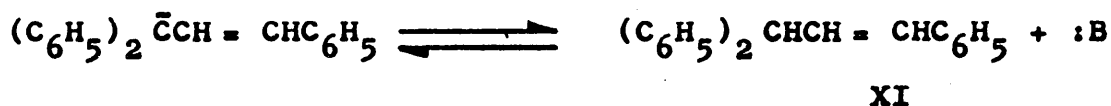
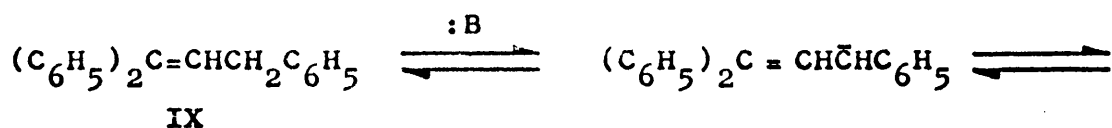
VIII



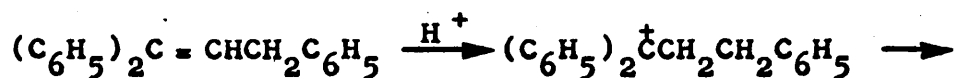
XVII

IX

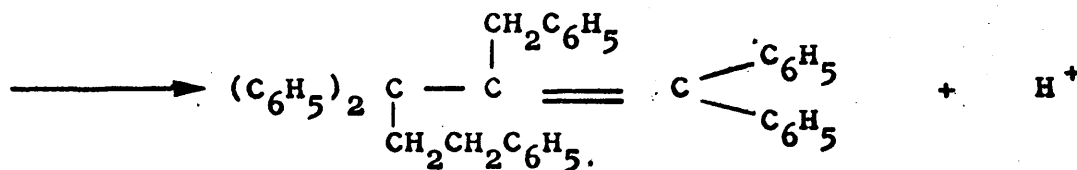
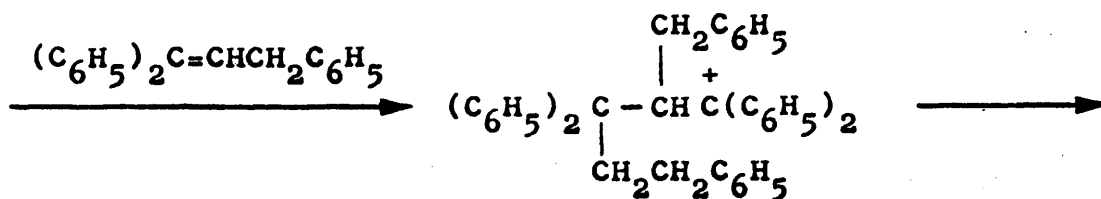
de IX desencadenada por la base conjugada del ácido que actúa como catalizador :



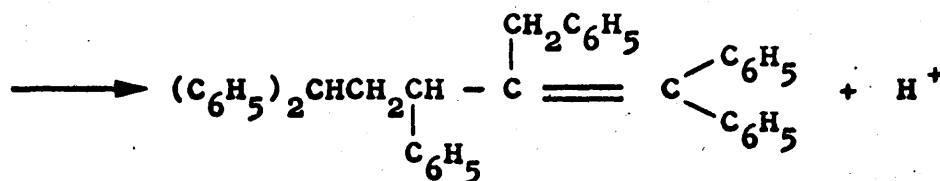
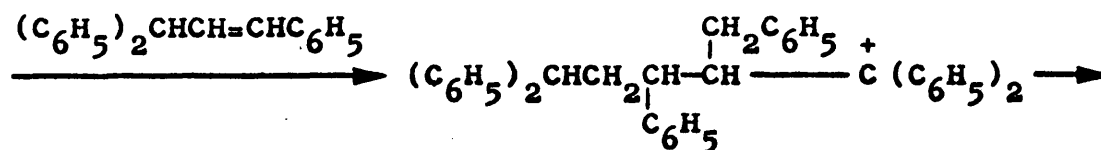
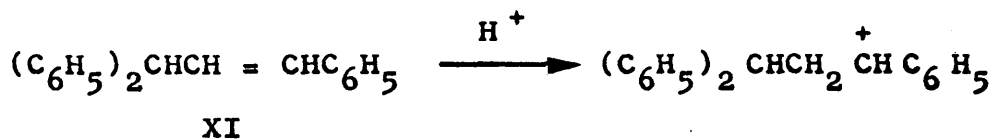
Por último, los alquenos XIII y XIV podrían resultar de la dimerización catiónica de IX y de XI, respectivamente, proceso del que existen numerosos precedentes (69):



IX



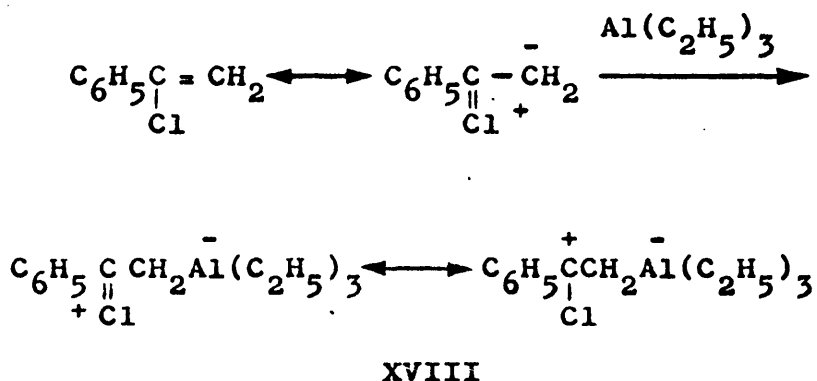
XIII



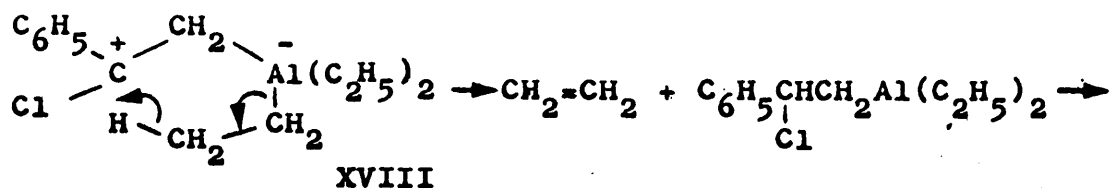
XIV

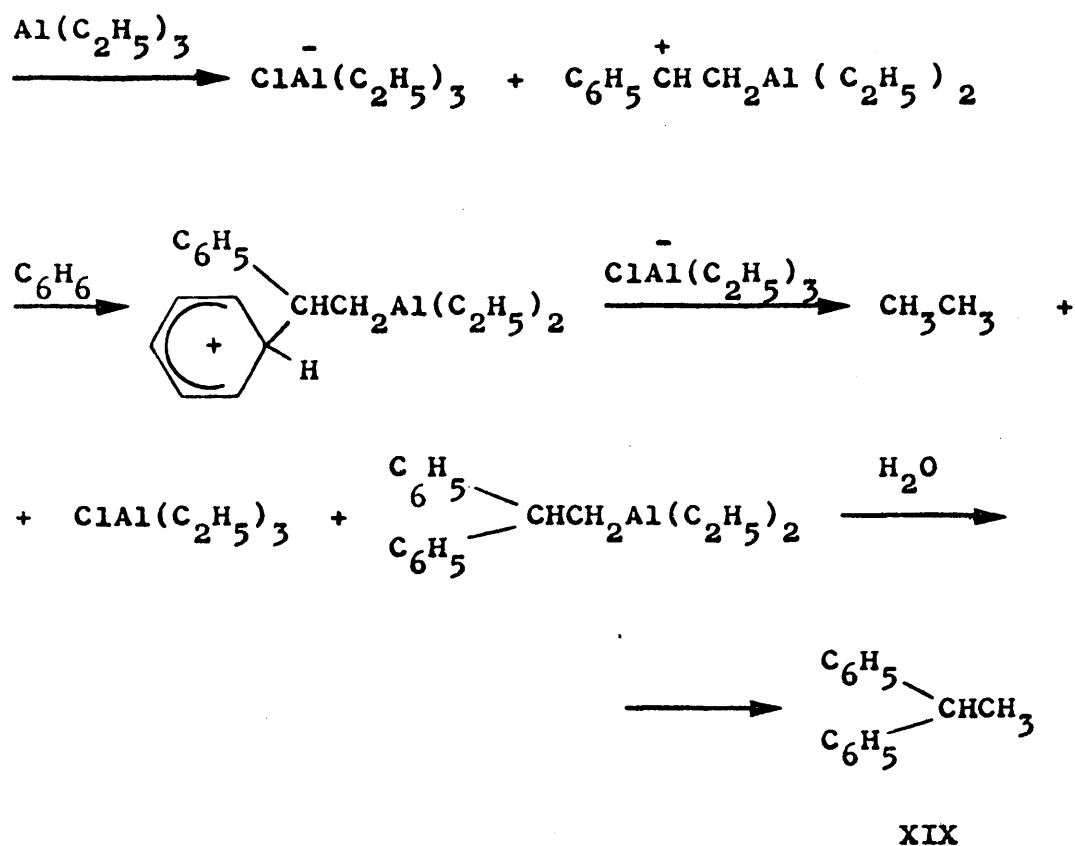
Para finalizar el análisis de los resultados obtenidos en el estudio de la formación de la especie ca talítica activa en procesos de polimerización estereoes pecífica de alquenos, utilizando modelos orgánicos sen-

cillos, es preciso justificar la falta de reactividad del 2-bromo-1,1,3-trifenilpropeno (IV) frente al sistema trietilaluminio/benceno. Alberola y col. (56) han estudiado en detalle este tipo de procesos y han propuesto un mecanismo general de reacción que, referido al α -cloroestireno como ejemplo, puede formularse del modo siguiente:



A partir del intermedio resonante XVIII podrían originarse las distintas sustancias que aparecen como productos finales. Así, el 1,1-difeniletano (XIX) —uno de los compuestos resultantes— se obtendría por transferencia de un ión hidruro al carbono positivo, seguida de la eliminación de un ión cloruro y ataque subsiguiente del catión carbonio resultante al núcleo aromático, de acuerdo con el siguiente esquema:





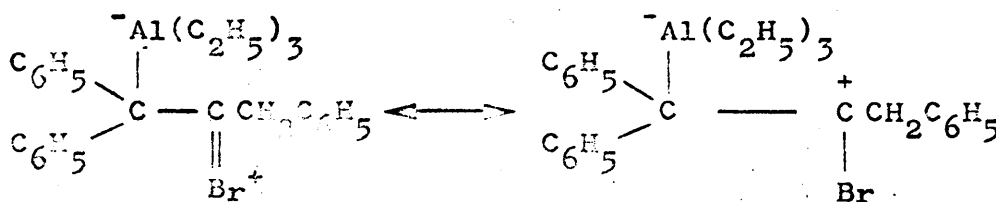
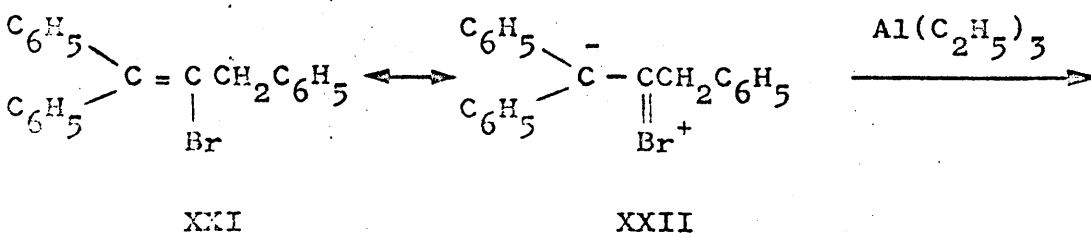
Esquema 1

Formación del 1,1-difeniletano.

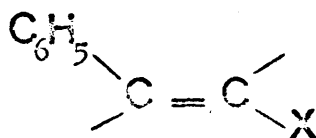
Por otra parte, otro de los productos originados en esta reacción, el 2-fenilbutano (XX), podría resultar asimismo del intermedio XVIII a través de una alquilación bimolecular, seguida de reducción del enlace carbono/cloro (esquema 2):

La falta de reactividad frente al sistema trietilaluminio/benceno del 2-bromo-1,1,3-trifenilpropeno(IV)

los dos posibles:



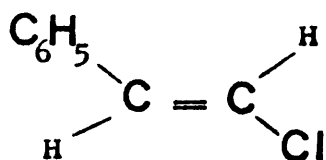
Esta contraposición entre las densidades relativas de carga de los carbonos etilénicos en el estado fundamental y la estabilidad del catión carbonio resultante de la acción del triálquilaluminio sobre dicha unidad insaturada, podría determinar la inactividad no sólo de 2-bromo-1,1,3-trifenilpropeno (IV) sino, en términos más generales, de todo halogenuro de alqueno que contenga la unidad estructural básica XXIII. En apoyo de



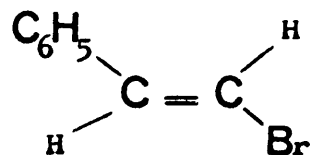
XXII

la hipótesis anterior, el β -cloroestireno (XXIII), e l

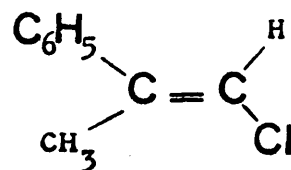
- bromoestireno (XXIV) y el 1-cloro-2-fenilpropeno(XXV)
tampoco son activos en las condiciones citadas.



XXIII



XXIV



XXV

IV. EVOLUCION DE LA ESPECIE CATALITICA ESTUDIOS CINETICOS

Las fluctuaciones observadas en las cantidades de poliestireno estereoespecífico (8), poli-4-vinilpiridina (*) y otros compuestos macromoleculares (* *) obtenidos por polimerización de los monómeros respectivos en presencia del sistema tricloruro de vanadio-trietilaluminio, con tiempos variables de reacción, han elevado a Alberola y Márquez (8) a suponer la existencia de dos mecanismos de polimerización marcadamente distintos o a admitir la evolución sustancial de los centros activos, que según su grado de transformación, pueden motivar el crecimiento o la degradación de la correspondiente cadena polimérica.

En relación con los hechos anteriores, nos propusimos el estudio de la polimerización estereoespecífica de estireno con el sistema tricloruro de vanadio-trietilaluminio en condiciones previamente tipificadas de antemano -relación molar co-catalizador/catalizador,

(*) Alberola, A. y Garzón, J.L.; An. Real Soc. Esp. Fís. y Quím., en prensa.

(* *) Alberola, A., Fernández Sánchez, C. y Márquez, C.; Observaciones no publicadas.

temperatura y tiempo de reacción constantes - operando con el tiempo previo de reacción entre el tricloruro de vanadio y el compuesto organometálico como única variable. De este modo se esperaba seguir la evolución en el tiempo de la especie catalítica por cuanto su estado en cada instante había de condicionar la cantidad - y acaso las características - del polímero obtenido.

Era previsible que la consideración del proceso desde el punto de vista cinético encerrase grandes dificultades, no sólo las derivadas de la heterogeneidad del sistema -difícil de normalizar por su marcada inestabilidad al aire- sino también las procedentes de la naturaleza del tricloruro de vanadio a utilizar, producto comercial de gran pureza pero no uniforme en cuanto a sus características superficiales. Por esta causa se ha empleado también un catalizador preparado por nosotros por reducción de cloruro de vanadilo en condiciones tipo -los resultados de ambas series de experiencias son totalmente análogos- y el propio oxiclорuro de vanadio cuyo estado líquido podría asegurar una total uniformidad del sistema catalítico desde el punto de vista de su superficie activa.

La heterogeneidad del medio ha exigido asegu-

rar una dispersión uniforme del catalizador en toda la masa y una constancia absoluta de temperatura. Ello ha sido posible mediante un sistema de agitación enérgica y constante y un regulador termostático que permite una precisión de $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$.

A. POLIMERIZACION DE ESTIRENO CON EL SISTEMA TRICLORURO DE VANADIO/TRIETILALUMINIO.

Se han realizado, a título de investigación preliminar, un amplio espectro de ensayos previos con objeto de ajustar las condiciones de reacción más adecuadas para la producción de poliestireno isotáctico. De ellos se deduce que las mayores cantidades de polímero cristalino se obtienen con una proporción molar $\text{AlEt}_3/\text{VC1}_3=2$, un tiempo de polimerización de 4 horas y temperaturas medias. Con el objetivo de reducir al mínimo los procesos de polimerización no estereoespecíficos -de radicales y catiónico- se ha operado en el intervalo $50-110^{\circ}\text{C}$.

La curva representada en la figura 30 recoge la variación con el tiempo de reacción previa catalizador-cocatalizador del polímero total e isotáctico formados a la temperatura de 50°C bajo las condiciones tipo antes citadas (tabla 1, pág. 147). Puede observarse un paralelismo general entre la variación de ambos tipos de polímero; por otra parte, con referencia a la co

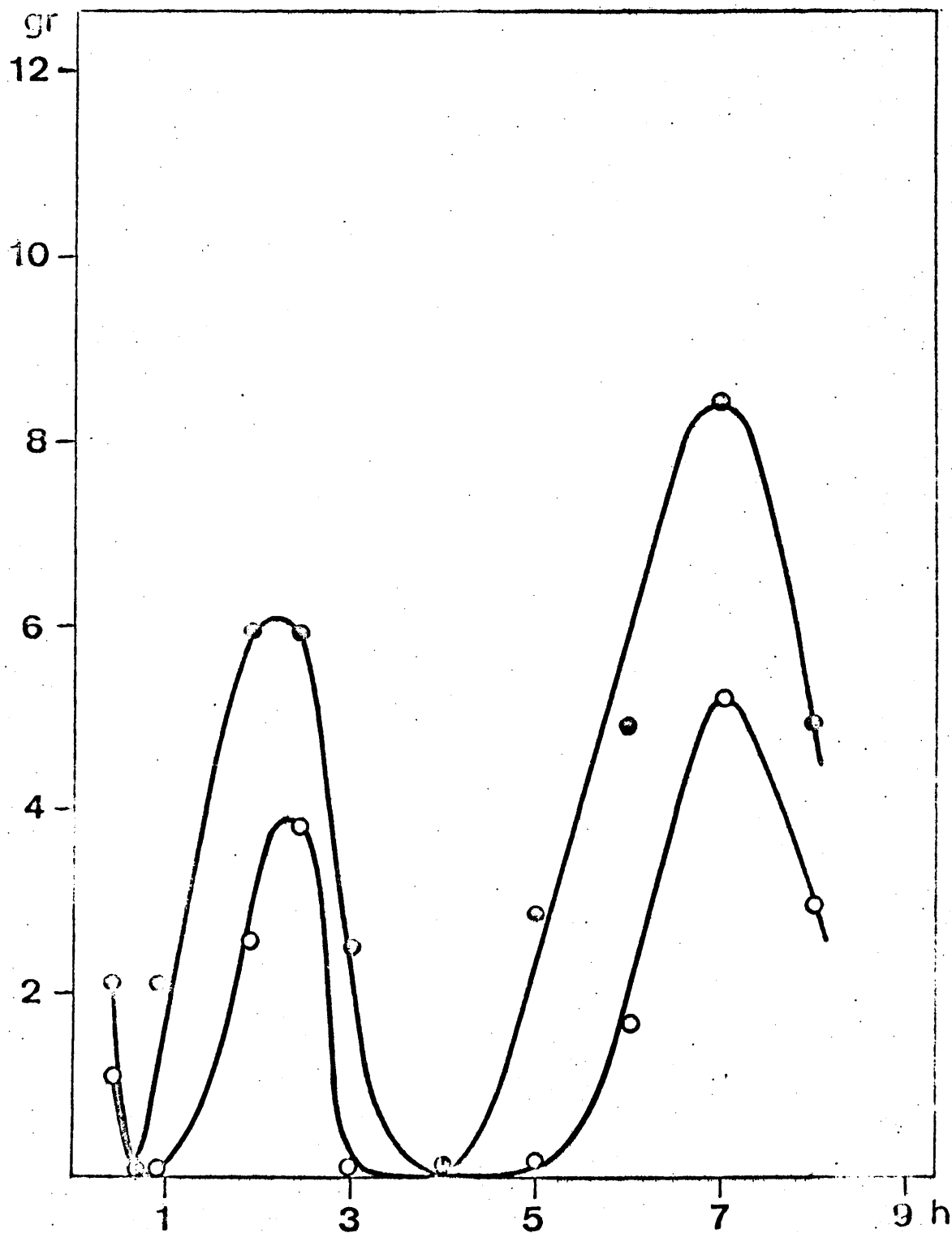


FIGURA 30

Polimerización de estireno con el sistema $\text{Cl}_3\text{V}-\text{AlEt}_3$.
 $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{V}=2$; temperatura=50°C; tiempo de polimerización=
 =4h; disolvente = 50 cc tolueno. • polímero total; o políme
 ro cristalino.

rrespondiente al isotáctico, se aprecia un tramo ascendente hasta 2,5 horas, un decrecimiento muy rápido posterior, un nuevo incremento transcurridas 5 horas y un máximo de producción a 7 horas.

En el estudio realizado a 90° (fig.31) pueden observarse grandes fructuaciones análogas en la producción de polímero. Ambas curvas presentan gran semejanza en su toma, como en el caso anterior. En la producción de polímero aparecen tres máximos, que van disminuyendo de intensidad con el tiempo; las fluctuaciones, se suavizan al crecer los tiempos de reacción del sistema catalítico. La mayor producción de polímero cristalino ocurre a un tiempo de 30 minutos para llegar al valor mínimo a 8 horas. Estas observaciones indican que a dicha temperatura no sólo las cantidades de polímero total y cristalino disminuyen con el tiempo, sino también la preponderancia del mecanismo estereoespecífico sobre los que conducirían a polímero amorfo (tabla 2, pág. 148). También divergencias de conversión, aunque menores y cierto paralelismo entre las dos curvas encontramos en la representación gráfica del estudio a 110°; se observan así mismo divergencias en la conversión, pero en este caso se aprecia fácilmente una sensible disminución del polímero cristalino con respecto al polímero amorfo, a diferencia de los dos primeros estudiados. De este fenómeno.

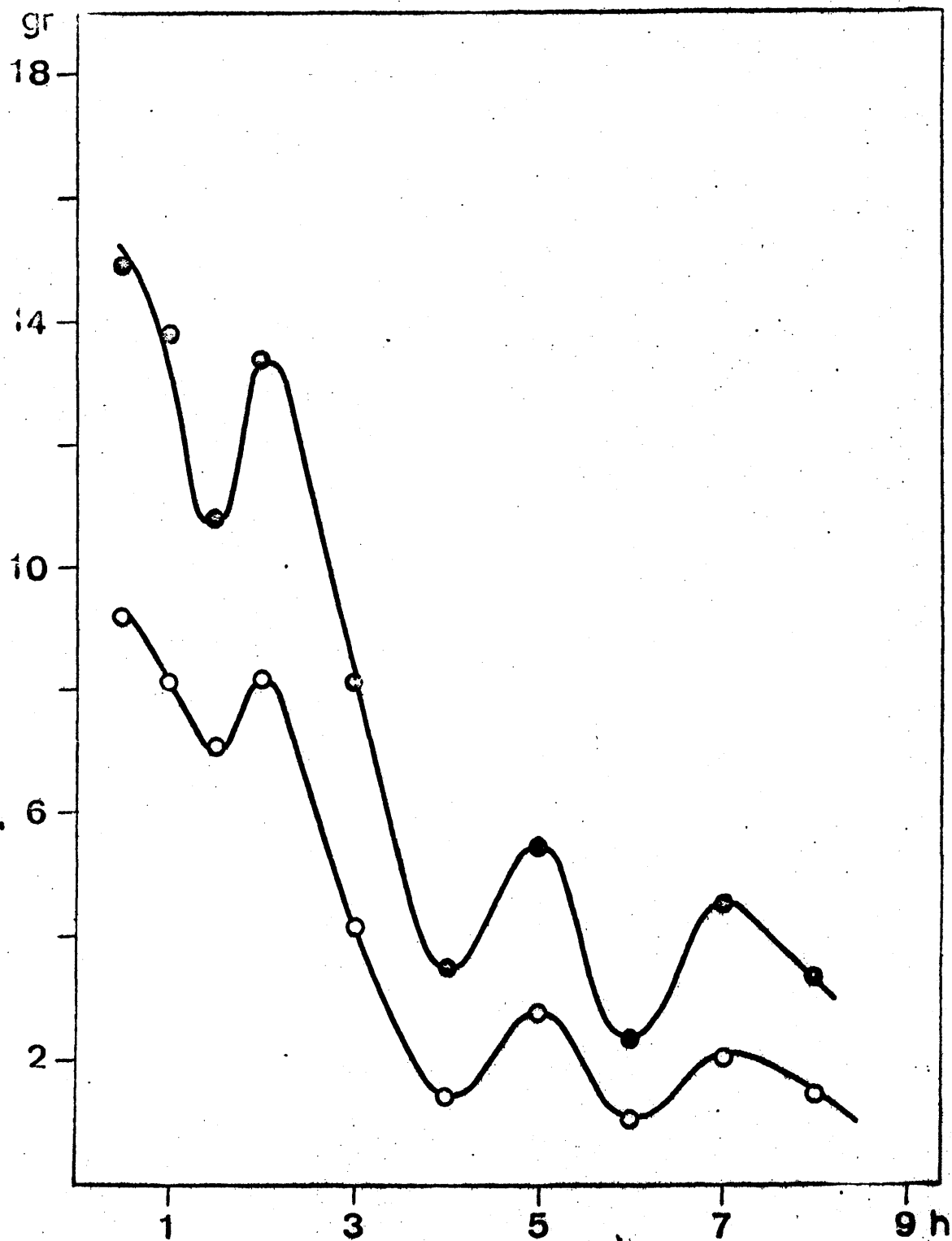


FIGURA 31

Polimerización de estireno con el sistema $\text{Cl}_3\text{V} - \text{AlEt}_3$.
 $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{V} = 2$; temperatura = 90°C ; tiempo de polimerización = 4 h; disolvente = 50 cc tolueno. • polímero total; o polímero cristalino.

se deduce con claridad una preponderancia de los mecanismos radicalico y catiónico sobre el estereoespecífico a altas temperaturas (fig.32). La producción de polímero isotáctico decrece entre 1 y 2 horas, crece nuevamente para llegar al máximo de producción a un tiempo de 4 horas, sufre un nuevo descenso y una nueva ascensión a 6 y 7 horas, respectivamente, y vuelve a caer al pasar a 8. En este último tramo el paralelismo entre ambas curvas desaparece y ambas presentan tendencias inversas (tabla 3 , pág: 149).

En las representaciones gráficas de estas experiencias aparecen de manifiesto las variaciones de conversión con el tiempo de reacción previa entre el tricloruro de vanadio y el co-catalizador.

La gran complejidad del proceso lleva a admitir junto con la reacción de polimerización propiamente dicha, la del ataque del co-catalizador al catalizador que acusaría una modificación notable en la naturaleza y el número de centros activos. Los tramos ascendentes de las curvas indican conversiones crecientes, debidas a un estado óptimo del complejo catalítico para quimisorber moléculas de monómero e integrarlas en la cadena macromolecular. Los tramos descendentes revelarían una disminución de la actividad catalítica del complejo, como

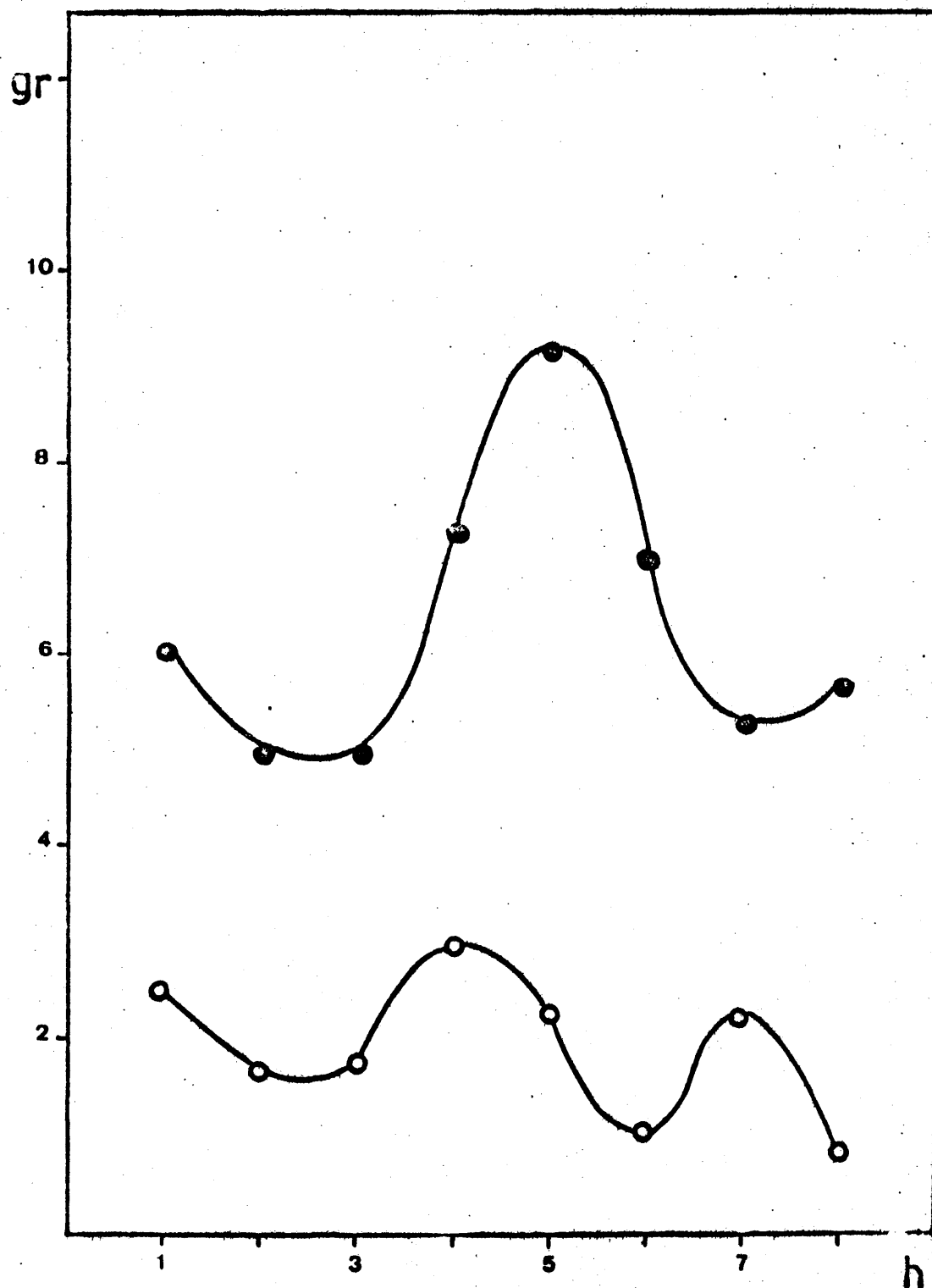


FIGURA 32

Polimerización de estireno con el sistema $\text{Cl}_3\text{V} - \text{AlEt}_3$.
 $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{V} = 2$; temperatura 110°C ; tiempo de polimerización = 4h; disolvente = 50 cc tolueno. • polímero total; ○ polímero cristalino.

consecuencia del bloqueo de sus centros activos por partículas distintas al monómero, que ya no podrían ser quimisorbidas por aquél.

Por otra parte, la semejanza generalmente observada entre la tendencia de las curvas del polímero total y cristalino, pone de manifiesto la preponderancia del proceso estereoespecífico sobre el de formación de poliestireno atáctico.

En los párrafos que siguen, se realiza un estudio comparativo de la producción de polímero total, cristalino y amorfo a las tres temperaturas de trabajo (50, 90 y 110°C.), con un mismo tiempo de reacción catalizador/cocatalizador.

A tiempos de 1, 2 y 3 horas (fig. 33 y 34), los rendimientos en polímero total, isotáctico y amorfo demuestran el paralelismo existente entre el primero y el cristalino. El máximo de producción de éste corresponde a 90°C., por lo cual dicha temperatura se ha elegido como la más satisfactoria para la polimerización estereoespecífica a los tiempos de reacción previa arriba indicados. Por el contrario, a 50 y 110°C. no sólo es menor la producción de polímero isotáctico, sino que se observa un notable predominio del amorfo, por lo que la contribu -

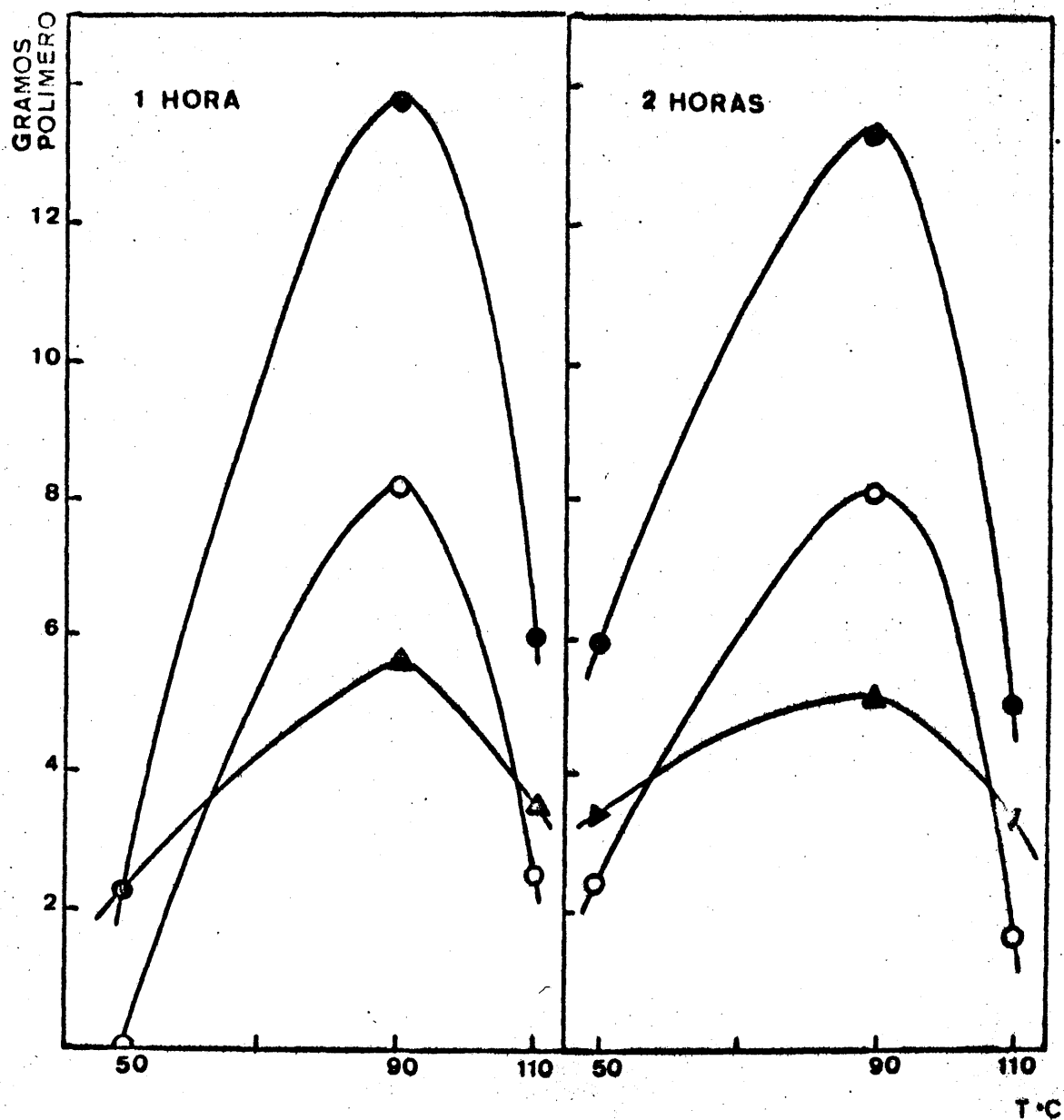


FIGURA 33

Polimerización de estireno con el sistema $\text{Cl}_3\text{V}-\text{AlEt}_3$, a 1 y 2 horas de reacción previa catalizador²co catali¹zador. $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{V} = 2$; disolvente = 50 cc tolueno; tiempo polimerización = 4 h.
 ● polímero total; ▲ polímero amorfo; ○ polímero cristalino.

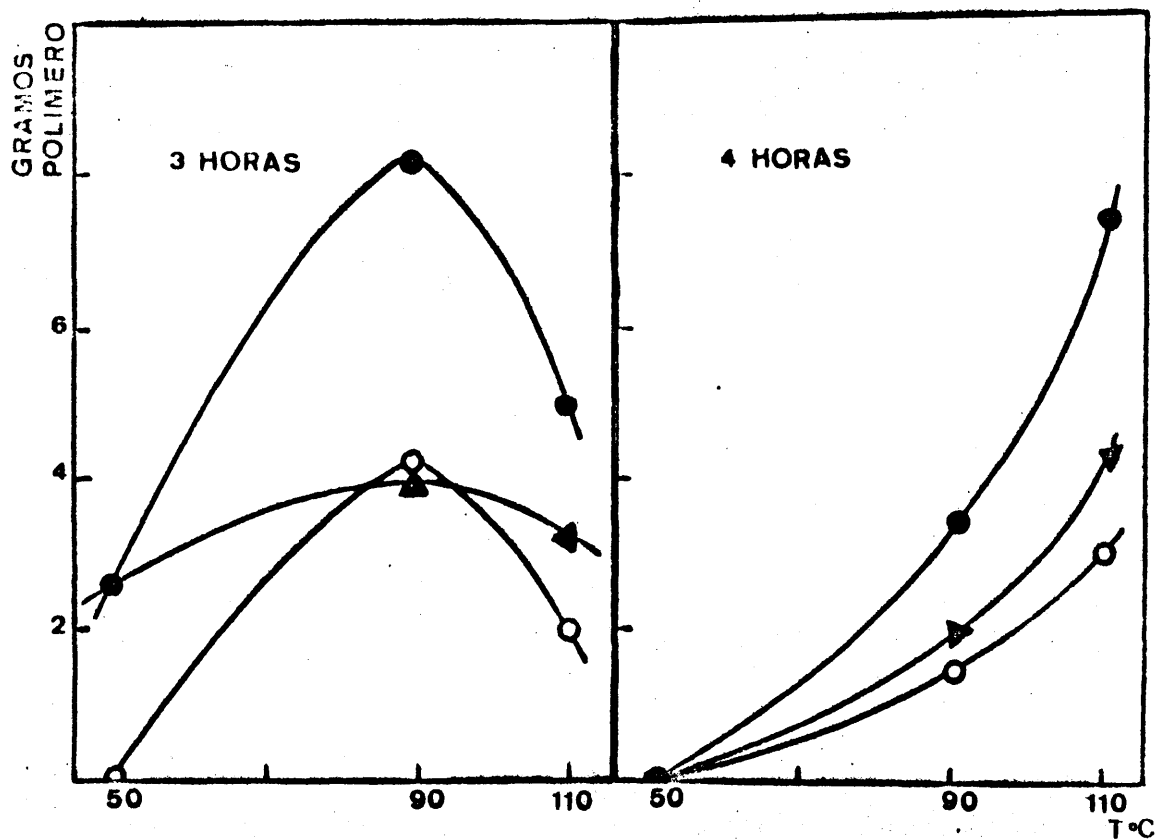


FIGURA 34

Polimerización de estireno con el sistema $\text{Cl}_3\text{V}-\text{AlEt}_3$, a 3 y 4 horas de reacción previa catalizador³cocatalizador, $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{V}=2$; disolvente = 50 cc tolueno; tiempo polimerización = 34 h.

● Polímero total; ▲ polímero amorfo; ○ polímero cristalino.

ción de las reacciones secundarias al proceso global de polimerización es muy importante.

En la figura 34, las curvas de la conversión de polímero a un tiempo de reacción previa de 4 horas, muestran un crecimiento casi lineal de producción de material macromolecular con la temperatura, aunque este ascenso es más brusco en las curvas de polímeros total y amorfo; la cantidad relativa de polímero amorfo es mayor, por consiguiente, al aumentar la temperatura. Por otra parte, la producción de polímero amorfo a cualquier temperatura, es superior en todo caso a la de polímero cristalino. Estos hechos nos hacen apreciar claramente la mayor importancia a este tiempo de los procesos poliméricos catiónico y radicalico con respecto al estereo-específico, así como su desarrollo creciente con la temperatura.

Al llegar a un tiempo de reacción previa de 5 horas desaparece el paralelismo entre las curvas de polímero total y cristalino (fig.35), aunque sigue conservándose en cierto modo entre total y amorfo. El primero sufre un crecimiento casi lineal con la temperatura; el estereoespecífico crece bruscamente desde 50° (producción nula) hasta 90° para volver a decrecer con suavidad al llegar a 110°. Al mismo tiempo observamos que la canti-

dad del material atáctico se mantiene prácticamente constante de 50 a 90° para crecer muy bruscamente al pasar a los 110°. A 90° coincide el máximo de producción de polímero isotáctico con el mínimo del atáctico; los resultados citados muestran claramente que la temperatura óptima de trabajo en estas condiciones es 90° C.

En la figura 35 se han representado asimismo las curvas correspondientes a un tiempo de 6 horas. Se observa el gran paralelismo y proximidad de las relativas a los polímeros total y amorfo, así como la semejanza entre las tendencias de estos y las curvas relativas al cristalino, en los ejemplos anteriores.

Todas ellas presentan un mínimo a 90°: de 50 a 90° hay un descenso similar en las tres gráficas pero al pasar a 110°, mientras las de polímero total y amorfo crecen bruscamente, la de material estereorregular presenta un aumento muy pequeño. De estos hechos es dado concluir que para los citados tiempos de reacción previa, el proceso estereoespecífico tiene una contribución no muy grande al proceso total y apenas varía con la temperatura.

A 7 horas (fig. 35) se observa un paralelismo mayor entre las curvas del polímero total y cristalino; la similaridad de tendencias corresponde ahora al mate-

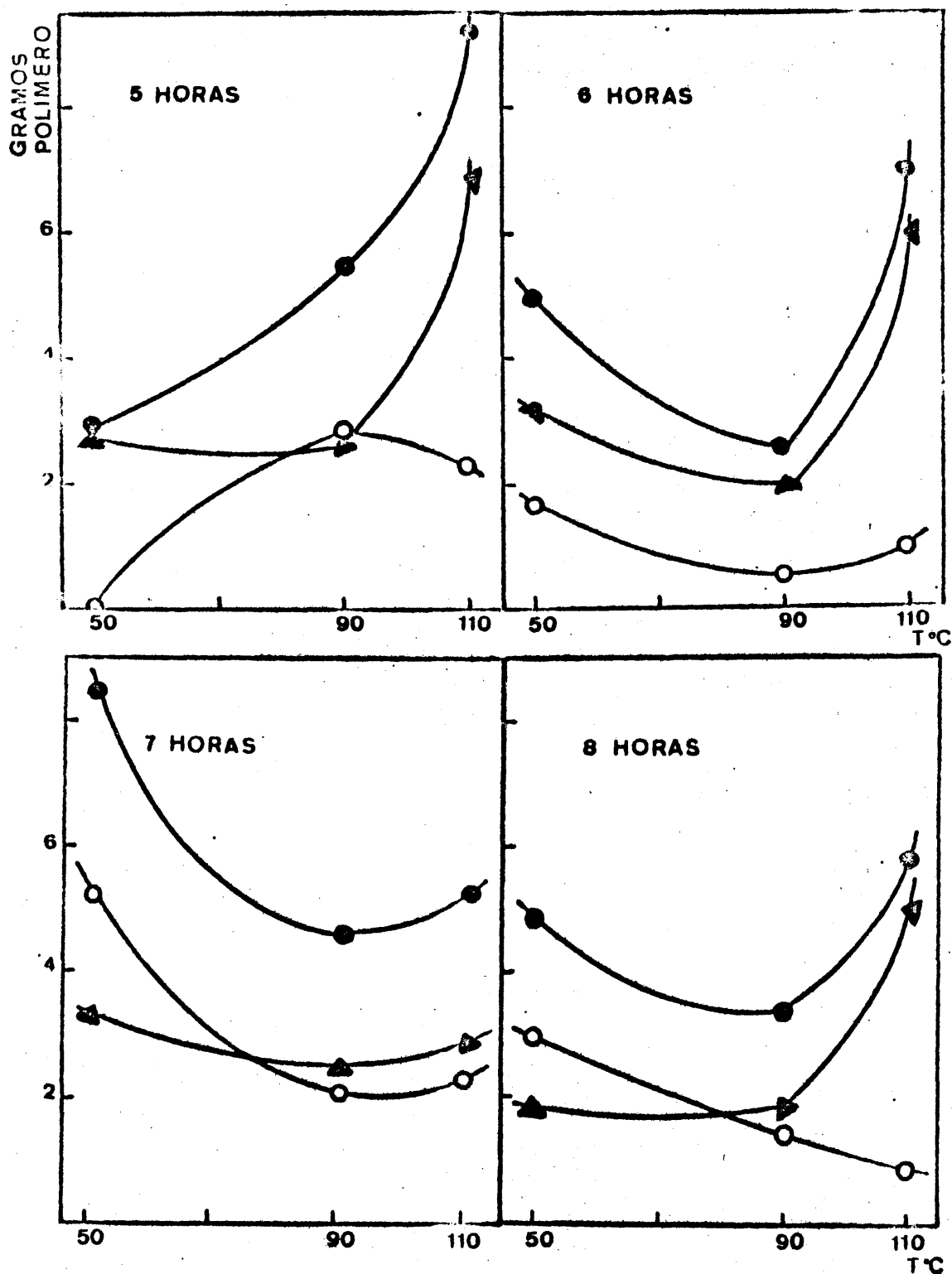


FIGURA 35

Polimerización de estireno con el sistema $\text{Cl}_3\text{V}-\text{AlEt}_3$, a 5, 6, 7 y 8 horas de reacción previa catalizador-cocatalizador. $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{V} = 2$; disolvente = 50 cc tolueno; tiempo polimerización = 4 h.

● polímero total; ▲ polímero amorfo; ○ polímero cristalino.

rial amorfo y varía con suavidad entre unos valores muy pequeños. Por ello podemos considerar que la contribución de los procesos secundarios de polimerización posee una importancia comparable a las tres temperaturas de trabajo. Las dos primeras decrecen con brusquedad al pasar de 50 a 90°, donde presentan un mínimo, y vuelven a crecer aunque ligeramente, al elevar la temperatura a 110°. El caso óptimo de producción de poliestireno isotáctico se presenta a 50° donde con independencia de su magnitud absoluta, el proceso de polimerización estereoespecífica es más importante que el radicalico y el catiónico.

Por último, para un tiempo de reacción catalizador/co-catalizador de 8 horas (fig. 35), existe paralelismo entre las curvas de polímero total y amorfo: descenso suave de 50 a 90°, con mínimo a esta temperatura, y aumento brusco al pasar a 110°. Sin embargo, la producción de material estereoespecífico disminuye linealmente con la temperatura. La condición óptima, como en el caso anterior, ocurre a 50° (mayor importancia del proceso estereoespecífico) mientras que a 110° hay una preponderancia mucho mayor del polímero amorfo. El caso intermedio lo representa la temperatura de 90° a la que ambos polímeros cristalino y amorfo, se producen en cantidades comparables.

Del estudio de todos estos hechos, puede con-

cluirse que hasta tiempos de reacción catalizador-cocatalizador de 5 horas (con excepción del de 4 horas), la producción de polímero isotáctico presenta un máximo a 90°, a la que, por otra parte, es mayor la cantidad de amorfo producido. Por otra parte, y con los tiempos de reacción citados, la referida temperatura origina interferencias mínimas debidas a reacciones secundarias.

Por otra parte, en las gráficas a 1,2 y 3 horas existe un perfecto paralelismo entre las curvas de polímero total y cristalino, de lo cual surge como consecuencia lógica que, para dichos tiempos de reacción del sistema catalítico, la polimerización estereoespecífica predomina sobre los restantes mecanismos.

Los ensayos realizados a tiempos de 6,7 y 8 horas (fig. 35) muestran una tendencia opuesta respecto a los tres anteriormente citados todas las curvas de polimerización, presentando un mínimo a 90°. Esto parece explicar que a estos tiempos, en general el proceso estereoespecífico va disminuyendo con la temperatura (a 8 horas el mínimo de producción de poliestireno isotáctico ocurre a 110°). El caso óptimo se encuentra a 50°; y efectivamente, en el tramo de 50 a 90° existe marcado paralelismo entre los materiales total y el cristalino, que desaparece al crecer la temperatura y es sustituido

por la semejanza entre total y amorfo. Todo ello haría suponer a estos tiempos y a altas temperaturas la baja contribución del proceso estereoespecífico al proceso global, que se produciría fundamentalmente a través de radicales.

Los ensayos a tiempos de 5 horas (fig. 35) suponen el tránsito entre ambos tipos de resultados obtenidos a tiempos cortos o prolongados: se aprecia un cambio de tendencia de las curvas de polímero total y amorfo, que crece con la temperatura, con un relativo paralelismo entre ambas. A 90°C y 4 h los procesos no estereoespecíficos comienzan a adquirir más importancia que el conducente a polímero cristalino.



Concluidos los estudios citados, el problema se ha abordado desde el punto de vista de comprobar la importancia del factor superficial en este tipo de reacciones de polimerización. Con tal objeto, se han llevado a cabo experiencias cinéticas del tipo anterior, con condiciones previamente tipificadas. Se ha disminuido la cantidad de disolvente (tolueno) a 5 ml, que provoca en muchos casos un aumento en la producción de polímero tan

notable que exige el acortamiento del tiempo de polimerización a 2 horas en lugar de 4, por resultar imposible en dichos casos proseguir la agitación de la masa.

Las temperaturas a las que han sido realizados los estudios cinéticos son de 50 (fig. 36) y 90°C (fig. 37). A 50°C (tabla 4, pág. 150) se produce un aumento vertiginoso en la producción de polímero entre 30 minutos y 1 hora (el rendimiento en polímero cristalino supera el 75%), para disminuir con la misma brusquedad a tiempos mayores. El paralelismo entre ambas gráficas es absoluto.

A 90°C (tabla 4, pág. 150) se observa asimismo el paralelismo entre ambas líneas de producción polimérica. Esta se produce con fluctuaciones, correspondiendo la situación más favorable a un tiempo de 3 horas, a partir del cual disminuye notablemente la cantidad de polímero isotáctico.

Es interesante comparar los resultados obtenidos en condiciones análogas pero con distintos grados de dilución. Así, por ej., al representar el polímero cristalino obtenido a 50°C, a 50 y 5 ml de disolvente (fig. 38), se observa la tendencia semejante de ambas curvas aunque presentan un desplazamiento respecto al tiempo,

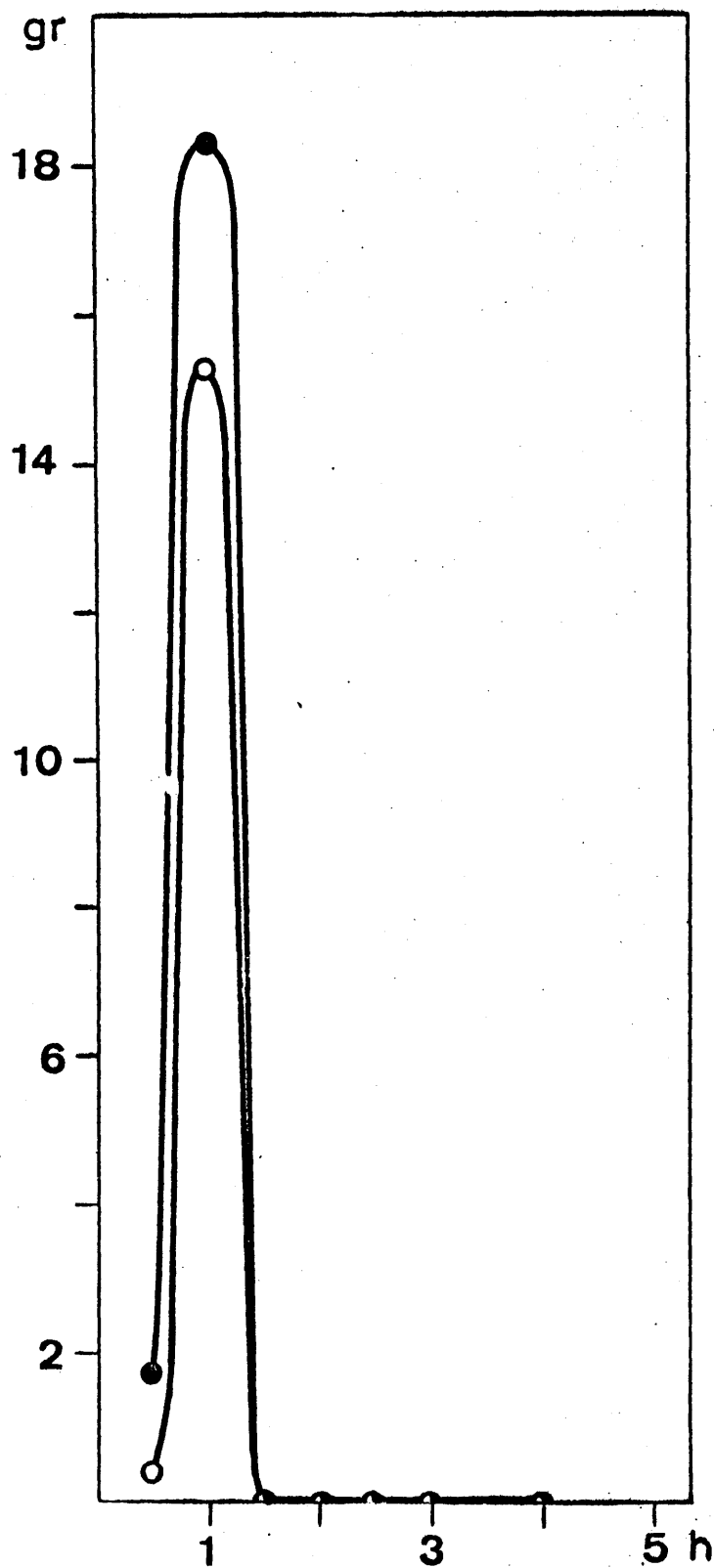


FIGURA 36

Polimerización de estireno con el sistema $\text{Cl}_3\text{V}-\text{AlEt}_3$, $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{V} = 2$; temperatura = 50°C ; tiempo de polimerización = 2h; disolvente = 5 cc tolueno.

• Polímero total; o polímero cristalino.

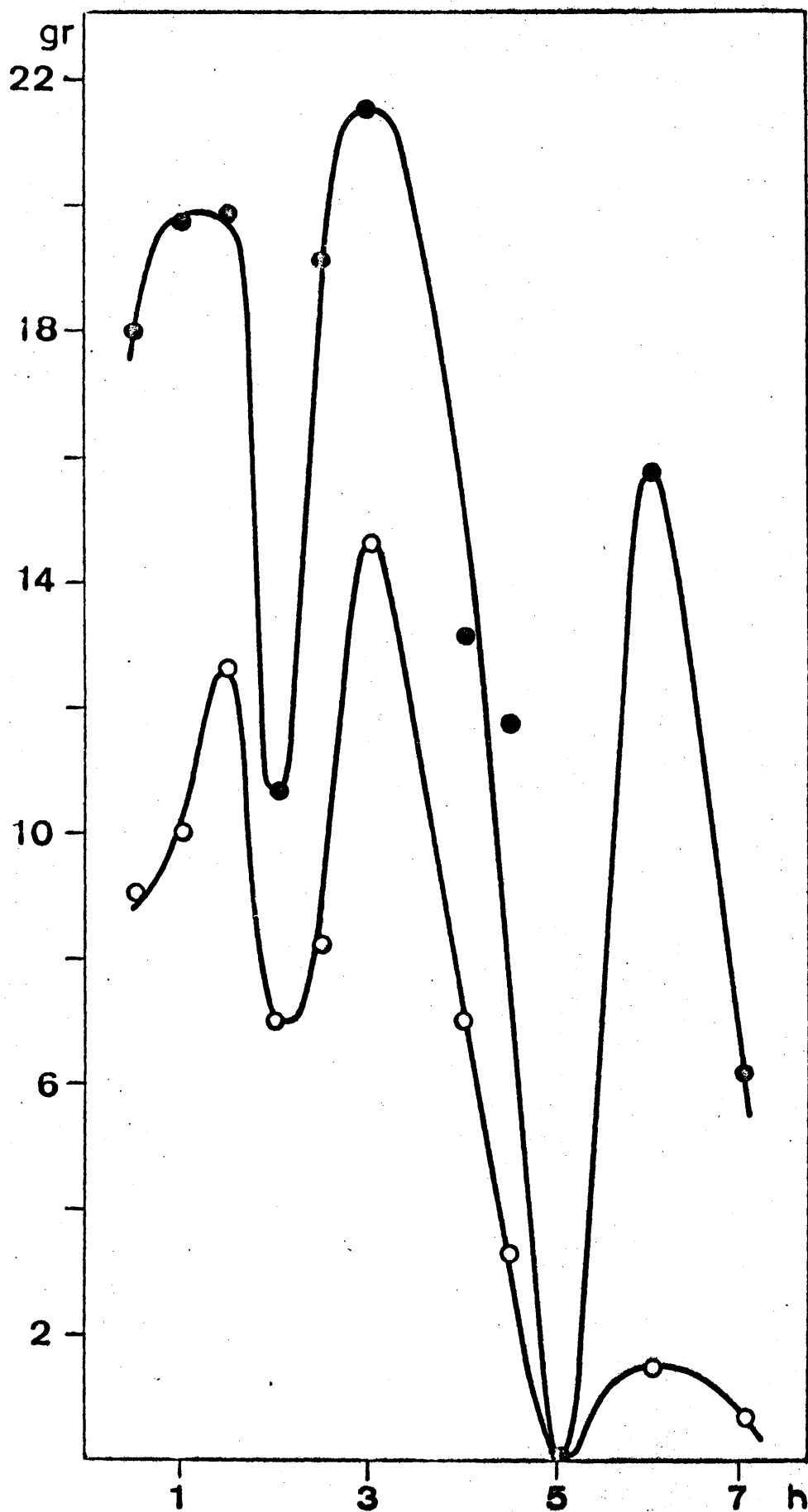


FIGURA 37 . Polimerización de estireno con el sistema $\text{Cl}_3\text{V}-\text{AlEt}_3$. $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{V} = 2$; temperatura = 90°C ; tiempo de polimerización = 2h; disolvente = 5cc tolueno. • polímero total; o polímero cristalino.

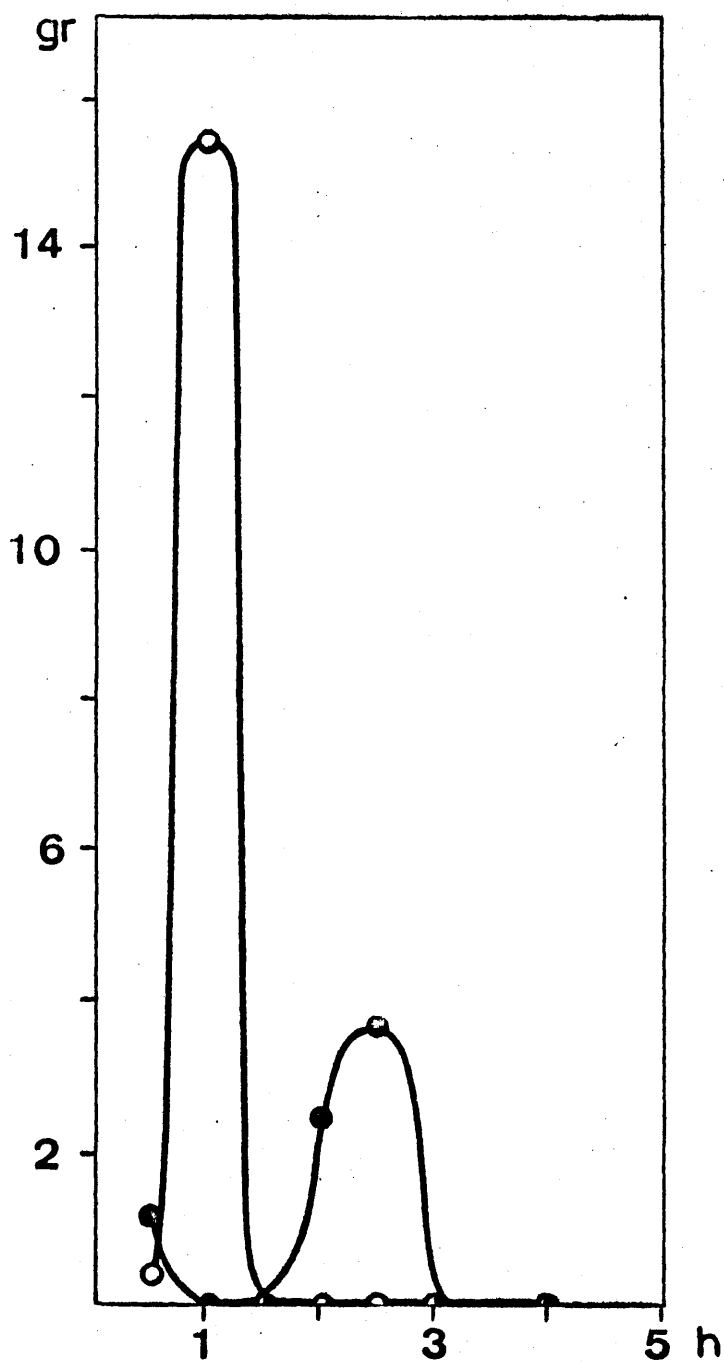


FIGURA 38

Poliestireno isotáctico con el sistema $\text{Cl}_3\text{V}-\text{AlEt}_3$.
 $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{V} = 2$; temperatura = 50°C .

- Tiempo polimerización = 4h; disolvente = 50 cc tolueno.
- Tiempo polimerización = 2h; disolvente = 5 cc tolueno.

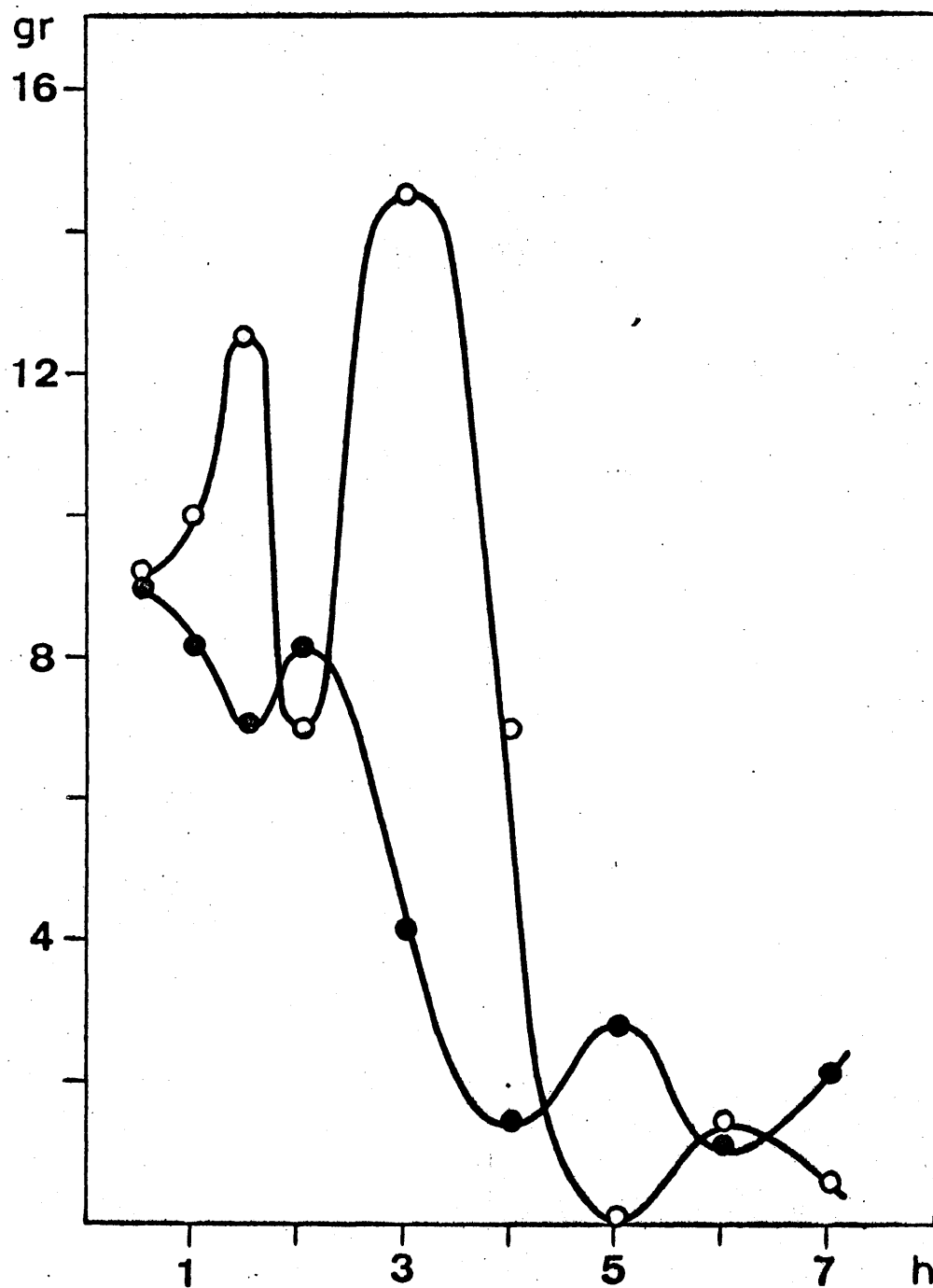


FIGURA 39

Poliestireno isotáctico con el sistema $\text{Cl}_3\text{V} - \text{AlEt}_3$.
 $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{V} = 2$; temperatura = 90°C .

- Tiempo polimerización = 4h; disolvente = 50 cc tolueno.
- Tiempo polimerización = 2h; disolvente = 5 cc tolueno.

tal vez provocado, por las diferencias en la duración del proceso en ambos casos (2 horas).

Relaciones similares pueden deducirse de la figura 39 (polimerizaciones estereoespecíficas a 90°). A ambas temperaturas la dilución afecta fuertemente el rendimiento en polímero cristalino, provocando aquélla en general, una disminución sensible en su producción.

B. POLIMERIZACION DE ESTIRENO CON EL SISTEMA OXICLORURO DE VANADIO/TRIETILALUMINIO.

En relación a las experiencias de polimerización realizadas con el sistema catalítico cloruro de vanadilo/trietilaluminio es necesario destacar las bajas conversiones obtenidas. Se han llevado a cabo estudios de tipo cinético análogos a los aplicados en el caso del tricloruro de vanadio, en las condiciones óptimas determinadas previamente: razón molar co-catalizador/catalizador igual a 4, temperatura de 90° y tiempo de polimerización de 2 horas. Los resultados obtenidos se recogen en la figura 40 (tabla 5, pág. 151) en la que destaca el escaso rendimiento en polímero isotáctico y la semejanza de tendencias de ambas curvas. Por tanto en este proceso predominarán las reacciones catiónicas y radicalicas conducentes a polímero amorfo (en su mayoría

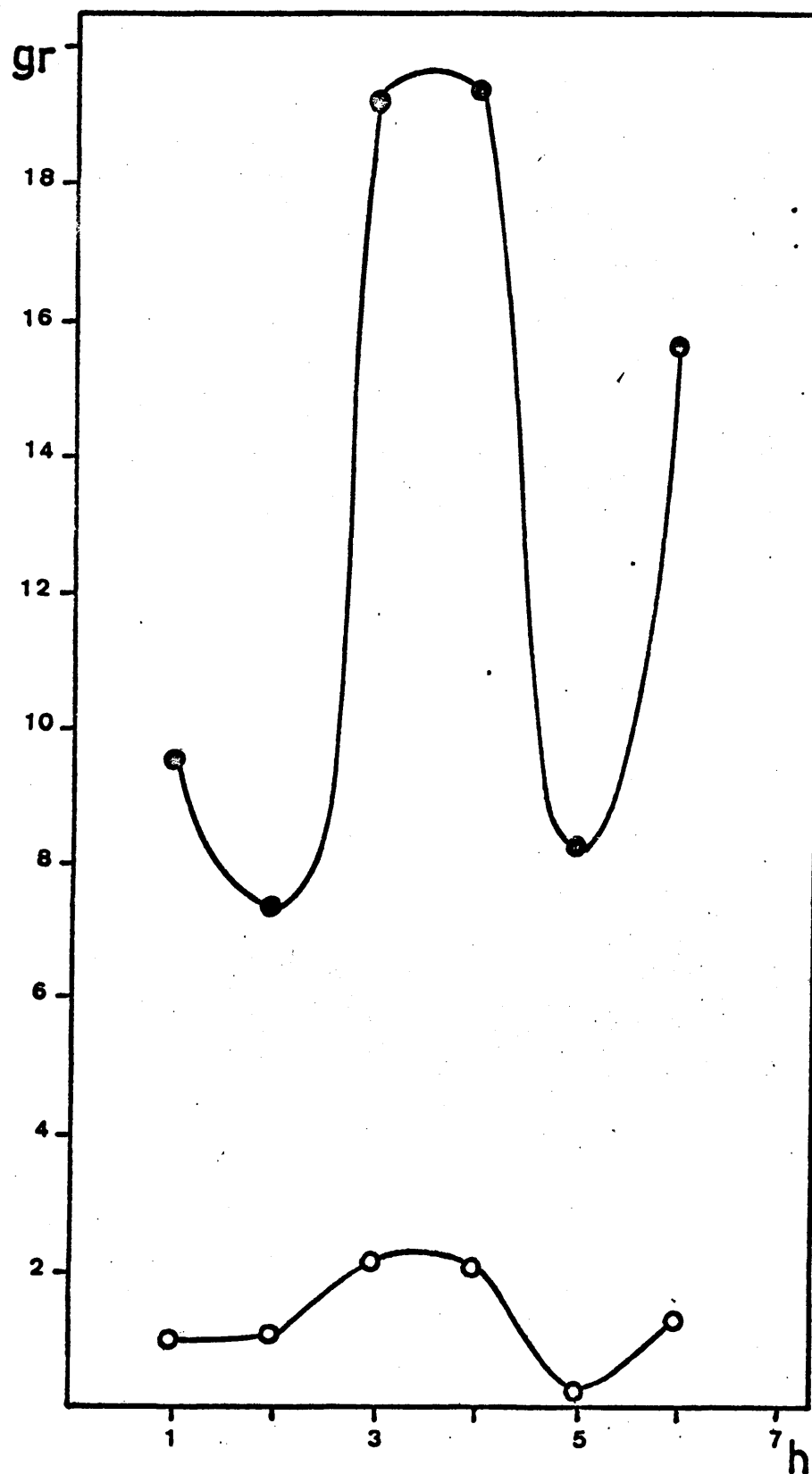


FIGURA 40

Polimerización de estireno con el sistema $\text{Cl}_3\text{VO}-\text{AlEt}_3$.
 $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{VO}=4$; temperatura= 90°C ; tiempo de polimerización $\approx 2\text{h}$; disolvente=50 cc tolueno.
 ● Polímero total; ○ polímero cristalino.

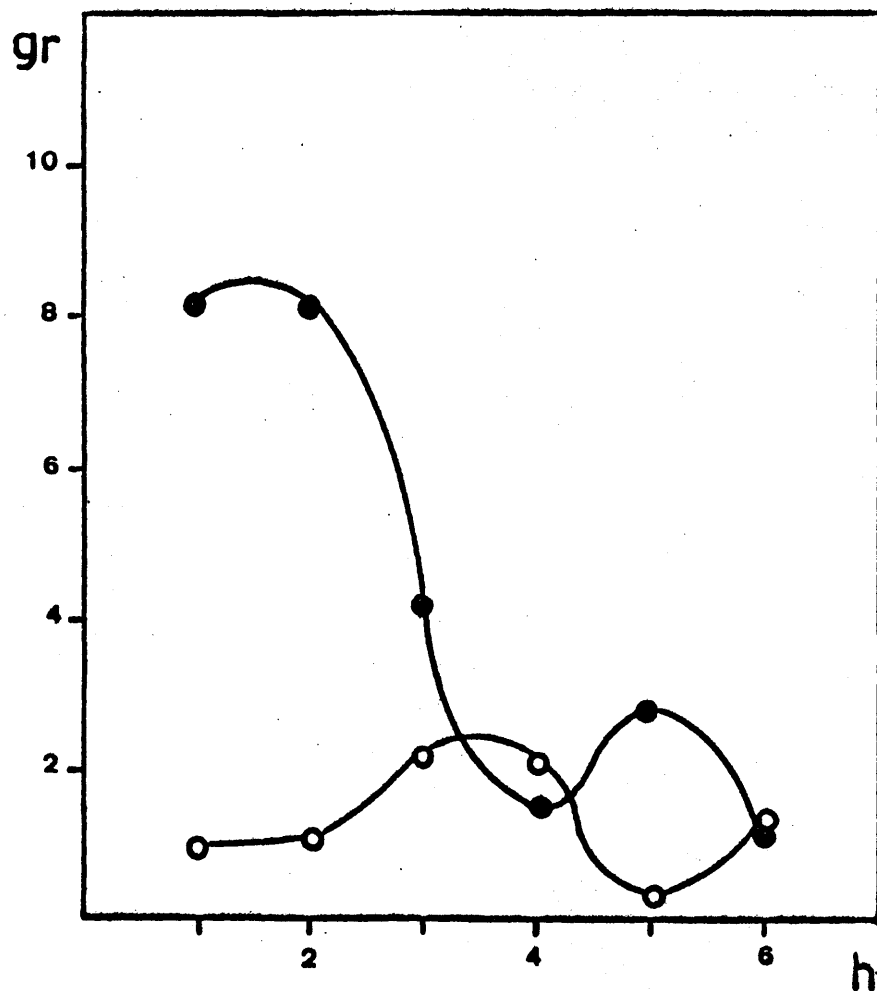


FIGURA 41

Poliestireno isotáctico obtenido a 90°C bajo las condiciones:

- Sistema $\text{Cl}_3\text{V}-\text{AlEt}_3$; $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{V}=2$; disolvente = 50 cc tolueno; tiempo de polimerización = 4h.
- Sistema $\text{Cl}_3\text{VO}-\text{AlEt}_3$; $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{VO}=4$; disolvente 50cc tolueno; tiempo de polimerización = 2h.

extraíble en acetona) sobre el mecanismo propiamente es tereoespecífico. El polímero estéricamente ordenado se produce en muy pequeñas cantidades probablemente por la configuración electrónica de la porción metálica del catalizador, como se indica en el capítulo dedicado a la "Discusión de resultados".

Comparando las isotermas de reacción con los sistemas tricloruro de vanadio/trietilaluminio y tricloruro de vanadilo/trietilaluminio, a 90°, (fig.41, tablas 2 y 5, págs.148 y 151) observamos la superioridad de rendimiento en polímero isotáctico con el primer sistema, y asimismo el paralelismo entre ambas curvas, si se desplaza la curva relativa al sistema cloruro de vanadilo/trietilaluminio 1'30' sobre el eje de abscisas.

Las fluctuaciones se producen a tiempos distintos, ya por un grado de interacción catalizador/cocatalizador diferentes, ya porque el tiempo de polimerización no es el mismo en ambos casos.

C. CARACTERIZACION DE POLIMEROS.

Se ha realizado únicamente el estudio físico del poliestireno isotáctico por cuanto el polímero amorfo no ofrece mayor interés.

1. Análisis térmico.

Los intervalos de fusión de las muestras de poliestireno isotáctico resultante en los distintos ensayos de polimerización se recogen en la tabla (pág.156) .

Las condiciones de formación del polímero no ejercen una influencia definida en el intervalo de fusión. En general, todos son superiores al observado en la muestra testigo (*) y a los indicados por Natta y col . (46) en poliestirenos obtenidos con el sistema tricloruro de titanio-trietilaluminio. Las diferencias pueden indicar un mayor grado de ordenación del poliestireno descrito en esta memoria respecto a los obtenidos con anterioridad.

El análisis termogravimétrico nos informa acerca de la estabilidad térmica del polímero y de los restos de catalizador que lo acompañan. Se ha valorado el tanto por ciento descompuesto en el intervalo de fusión, aspecto muy importante en caso de ulterior aplicación técnica. El porcentaje hallado es muy pequeño (0,7-5 por ciento), no obstante sus elevadas temperaturas de reblandecimiento.

(*) Procedente de la firma Foster Grant Co., Inc . , de Leominster, Massachussetts.

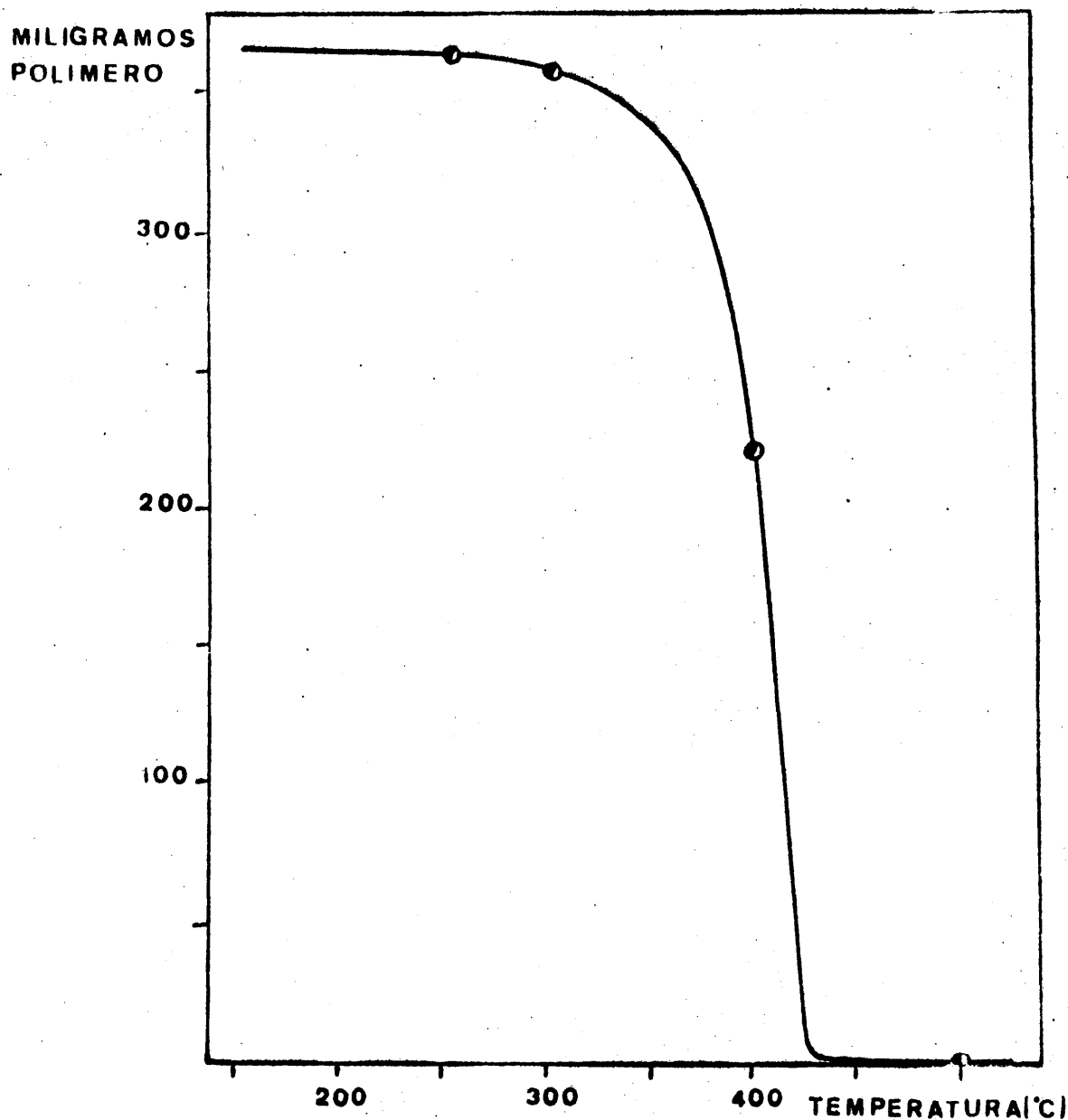


FIGURA 42

Análisis termogravimétrico de poliestireno isotáctico.
 $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3$, $V=2$; temperatura polimerización = 90°C ; tiempo
reacción previa $\text{AlEt}_3\text{-Cl}_3$, $V=1$ h; tiempo polimerización =
= 4 h.

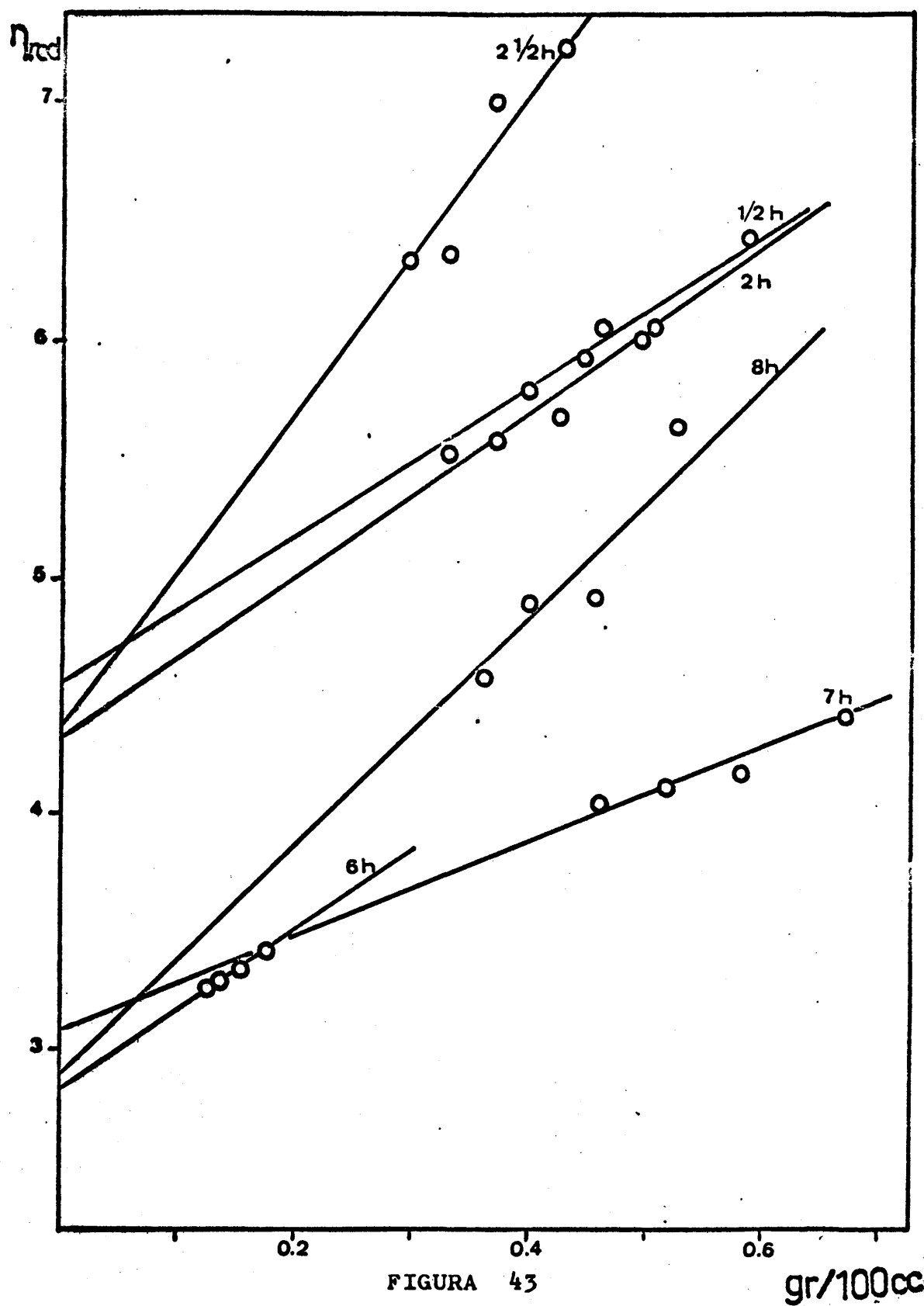
En la figura 42 representamos la curva de la variación integral de masa con la temperatura, que permite calcular los restos de catalizador que acompañan al polímero, y el grado de descomposición en el punto de fusión.

2. Análisis viscosimétrico.

Se ha determinado la masa molecular media de las muestras de poliestireno a través del cálculo de viscosidades intrínsecas, obtenidas por mediciones de viscosidad de soluciones de dichos polímeros en tolueno (Fig. 43, 44 y 45).

De los valores resultantes (pág. 163) se deduce que la temperatura de polimerización ejerce una marcada influencia en la magnitud de las cadenas poliméricas: éstas sufren una sensible disminución (de 3.000.000 a 150.000) cuando aquélla aumenta. El tiempo de reacción catalizador/co-catalizador parece no ejercer una acción tan marcada, o al menos de su influencia no puede hacerse una norma general para las tres temperaturas estudiadas. Únicamente podría decirse que en algunos casos se aprecia cierto descenso de la magnitud molecular con el tiempo de reacción.

En el capítulo dedicado a "Discusión de Resul



Viscosidad intrínseca de poliestireno isotáctico en tolueno. $AlEt_3/Cl_3 V=2$; temperatura = $50^{\circ}C$; tiempo polimerización = 4 h.

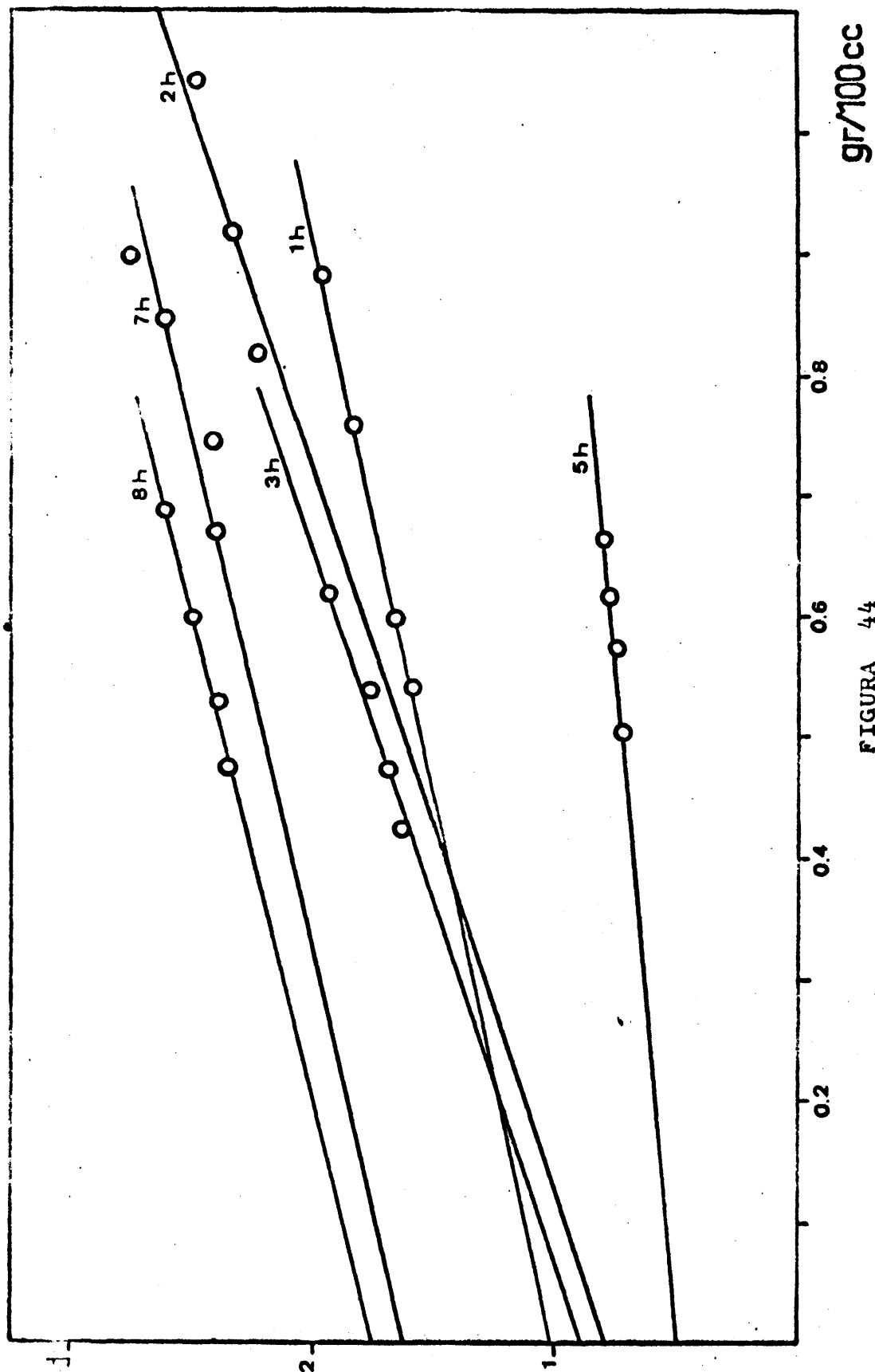


FIGURA 44

Viscosidad intrínseca de poliestireno isotáctico en tolueno. $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3 V = 2$; temperatura = 90°C ; tiempo de polimerización = 4 h.

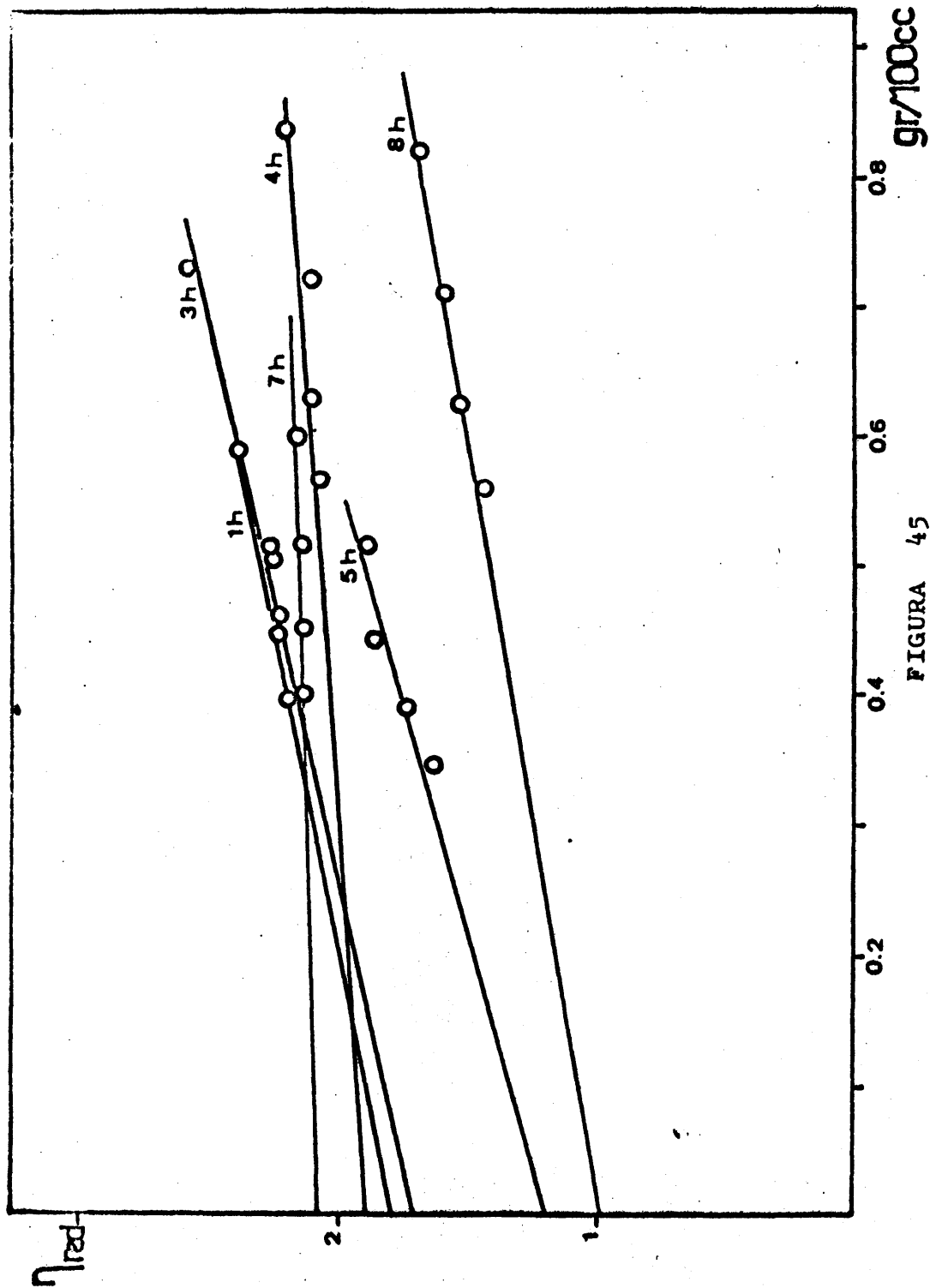


FIGURA 45

Viscosidad intrínseca de poliestireno isotáctico en tolueno. $AlEt_3/Cl_3V=2$; temperatura = 110°C; tiempo de polimerización = 4 h.

tados" nos referimos a la influencia que ejerce la temperatura de reacción sobre la magnitud molecular media del poliestireno isotáctico obtenido.

3. Difracción de Rayos X.

Se ha perseguido un doble fin al aplicar los métodos roentgenográficos al estudio de nuestros polímeros: de una parte, reconocer el carácter cristalino o amorfo de los mismos y dictaminar acerca de su identidad con el poliestireno isotáctico descrito por diferentes autores; de otra, ya desde el punto de vista cuantitativo, calcular el grado de cristalinidad de los productos resultantes en los distintos ensayos de polimerización.

La fracción no extraíble con etilmetilcetona, origina líneas de difracción bien definidas, que ponen de manifiesto su gran regularidad estructural.

El estudio comparativo de los diagramas de polvo correspondientes a nuestro poliestireno y a una muestra testigo del producto tipo, revela la identidad de ambas sustancias.

En el aspecto referente al grado de cristalinidad, no existe un método absoluto para definirlo. El

procedimiento ideado por Goppel (70) consiste en calcular la relación entre el halo difuso correspondiente a la parte amorfa y una línea de referencia del diagrama de difracción; la técnica seguida hace uso de película fotográfica y de medidas microfotométricas.

Posteriormente, Arlman (71) y Hermans y Weidinger (72) mejoran el método empleando haces de rayos X monocromáticos midiendo bien el halo amorfo entre 5.7 y 12.5°, bien la intensidad en función del área integrada entre 7 y 42°.

Krim y Tobolsky (73) calculan la cristalinidad empleando un difractómetro con contador Geiger, por comparación de la banda amorfa registrada con la sustancia problema a cualquier temperatura, con la misma banda de una muestra totalmente amorfa del propio polímero; por diferencia entre ambas se calcula la fracción cristalina.

En el presente trabajo se adopta la definición de cristalinidad propuesta por Natta y col. (74), según la cual:

$$C = \frac{I_c}{I_c + I_a}$$

en donde C representa el grado de cristalinidad, e I_c e

La son, respectivamente, la intensidad de las partes cristalina y amorfa, proporcionales a las áreas integradas en el difractograma. En la figura 47 se representa el diagrama correspondiente a una de las muestras analizadas y en la tabla 11 se recogen los valores de las cristalinidades obtenidas en distintas muestras.

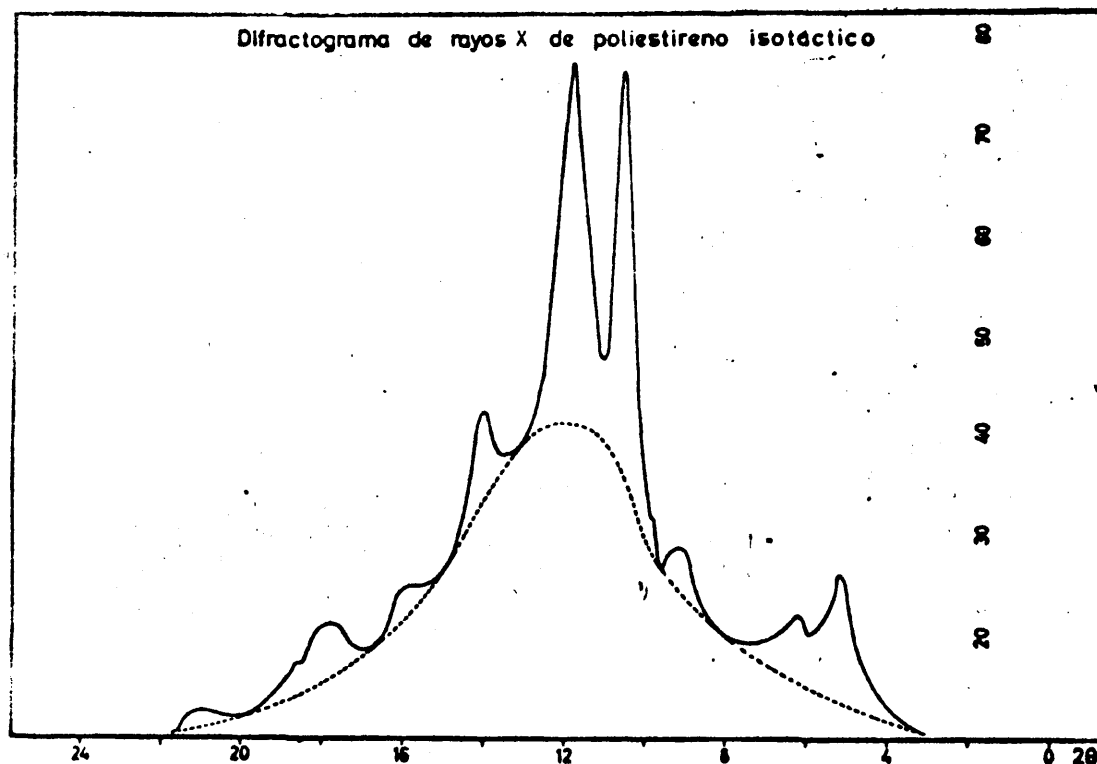


FIGURA 47 .

Diffractograma de rayos X de poliestireno isotáctico:

temperatura : 50°C.

tiempo reacción $\text{AlEt}_3\text{-Cl}_3\text{V}$: 2h.

razón molar : 2.

V. DISCUSION GENERAL DE RESULTADOS

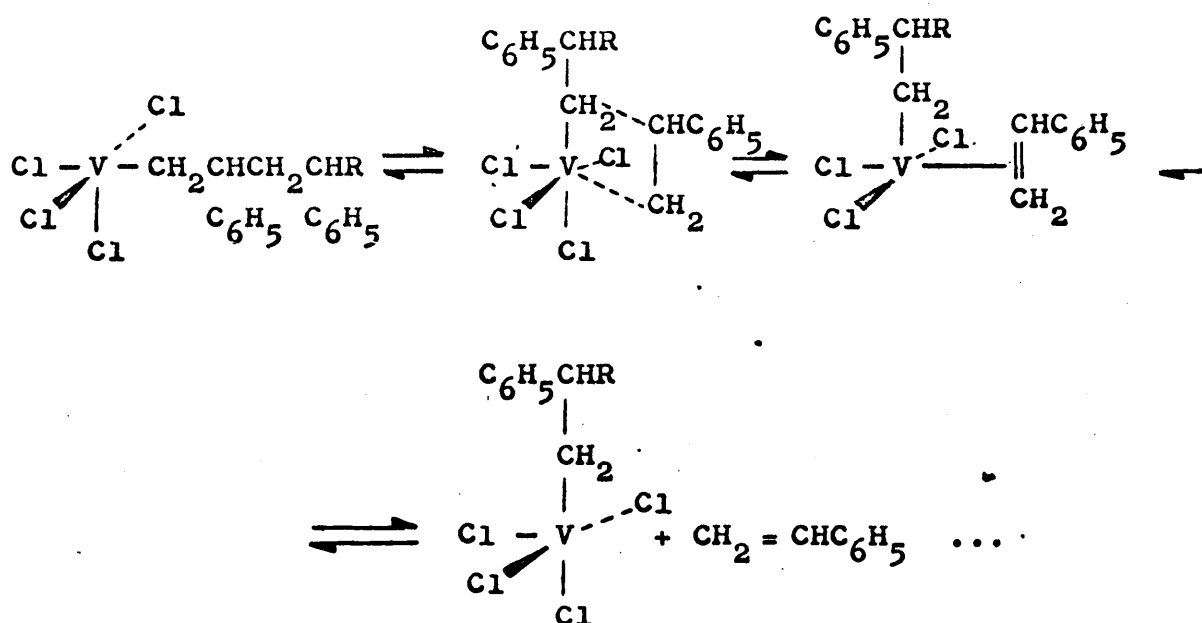
Los resultados de nuestras investigaciones sobre sistemas catalíticos de polimerización estereoespecífica de alquenos, expuestos en los capítulos precedentes, permiten la discusión general del mecanismo de este tipo de reacción.

La especie activa debe originarse a través de las reacciones supuestas por Cosee (30), que encuentra ahora cumplida verificación. Ahora bien, por cuanto la reacción entre el halogenuro de vanadio y el trialquila-luminio no alcanza con rapidez un estado estacionario, la presencia de ambos en el sistema en polimerización suscita todas las cuestiones inherentes al cambio que experimentan los centros activos, tanto desde un punto de vista cualitativo como cuantitativo.

La especie catalítica evoluciona -a través de las reacciones de creación y destrucción continua de sus centros activos ya consideradas- de modo no uniforme: la variación constante del número y disposición espacial recíproca de aquellos se deduce como consecuencia lógica de las fluctuaciones de la cantidad de polímero con el tiempo de reacción previa entre el catalizador y el trialquil

aluminio.

Aunque la causa del fenómeno no es deducible de modo directo de las investigaciones realizadas, sí aparece como evidente la sucesión en el tiempo de procesos de polimerización y de decrecimiento macromolecular gobernados por distintos estados de evolución de los centros activos. El siguiente esquema de reacción es adscribible de modo satisfactorio a dichas reacciones de degradación del polímero:



Así pues, los resultados obtenidos en cada instante del proceso de polimerización representan un valor promedio del modo de actuación de cada uno de los centros activos individuales, que puede ser diferente y aún opuesto al de los restantes.

Reviste asimismo un interés especial la interpretación del comportamiento diferencial del cloruro de vanadio (III) y del oxiclорuro del mismo metal en cuanto a su actividad catalítica. Si la unión del monómero al centro activo (fig. 7B, pág. 27) tiene lugar mediante la compenetración de los orbitales del monómero con los d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ del ión metálico, la única condición estructural que éste debiera cumplir sería la posesión de orbitales d vacantes. De este modo las sales de todos los elementos de transición serían catalizadores potenciales de la polimerización estereoespecífica. Sin embargo, no ocurre así, sino que sólo lo son aquellos elementos cuyo primer potencial de ionización es inferior a 7 e.V.

El que los metales de transición se comporten en este aspecto de distinta forma, habrá que justificarlo con el número de electrones que posean los orbitales d más superficiales, aunque siguiendo otro criterio. Sabemos que el potencial de ionización de un átomo depende del número de electrones que posee, y que por su parte, este número de electrones condiciona la mayor o menor estabilidad de los π -complejos con olefinas a que puedan dar lugar sus cationes (*).

(*) El tratamiento teórico de estas cuestiones se encuentra expuesto en las obras: "Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds" (Stanley Krischner, editor), de Mc. Millan, Co., New York, 1961, pág. 241, y L.E. Orgel, "Introducción a la Química de los Metales de Transición; Teoría del Campo Ligando, Reverté, S.A., Barcelona, 1964.

Si los orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} y d_{z^2} están ocupados por pares de electrones se establece un cuasi-doble enlace entre olefina e ión metálico que daría paso a un π -complejo de razonable estabilidad. Por otra parte, y como consecuencia de esto, los elementos de transición cuyos orbitales d estén vacíos o semiocupados, al ser imposible la doble unión expuesta, no formarán complejos estables. El cuasi-doble enlace citado equivale a una cesión mutua de electrones entre el ión metálico y la olefina: ésta cede carga eléctrica procedente de su orbital π enlazante y el catión transfiere electrones d al orbital π antienlazante de la olefina, desocupado en el estado fundamental. En el caso de considerar iones metálicos con pocos electrones d , esta última cesión no tendría lugar y el enlace entre ambos sería muy débil.

Es una suposición razonable pensar que sólo serán catalizadores eficaces aquellos que formen complejos de baja estabilidad, puesto que el mecanismo de polimerización estereoespecífica propuesto por Cossee implica la alternancia de formación y rotura de enlace ión metálico-olefina. Esto ocurre cuando el número de electrones d del ión metálico no es elevado.

La solución de continuidad entre los metales de la misma serie de transición puede coincidir con el po

tencial de ionización que mencionamos antes (7 e V.).

Los supuestos anteriores permiten interpretar satisfactoriamente los hechos experimentales conocidos a este respecto, y los resultados obtenidos por nosotros en la polimerización de estireno con los sistemas cloruro de vanadio (III) y cloruro de vanadilo con trietilaluminio. Las configuraciones electrónicas del vanadio y su catión vanadio (III) así como del ión complejo vanadilo podrían representarse de la siguiente forma esquemática:



la representación del catión complejo es sólo aproximada ya que en realidad se trataría de orbitales moleculares. Podemos considerarlo como $[\text{V}^{3+} = \text{O}]^{3+}$ con un enlace σ formado a partir de un orbital híbrido sp, y uno π que resulta del orbital d parcialmente lleno por superposición con los p parcialmente llenos del átomo de oxígeno (75).

La ausencia de electrones 3d en el ión vanadio (III) impide la formación de un complejo estable catalizador-olefina y así el VCl_3 conduce a polímero isotáctico. A su vez, la configuración externa del $[\text{VO}]^{3+}$ con sus dos electrones 3d permite la existencia de complejos

estables y, por consiguiente, el VOCl_3 daría lugar a polímero amorfo pero obtenido por vía térmica o a muy pequeña cantidad del cristalino.

Los resultados experimentales expuestos en el capítulo precedente, se hallan de acuerdo con este punto de vista.

VI. TECNICA EXPERIMENTAL

Los espectros IR se han registrado en espectro fotómetros Perkin-Elmer, modelos 137 E y 257, de doble haz y célula compensada. Las muestras líquidas se han estudiado en película entre cristales; las sólidas en comprimidos con bromuro potásico.

Los espectros RMN se han realizado en un aparato de la misma firma, modelo R-10 (60 MHz), en solución tetracloruro de carbono, con tetrametilsilano ($\tau=10.0$ ppm) como referencia interna.

Los espectros UV se han obtenido, en solución de etanol anhidro, utilizando un espectrofotómetro asi-mismo Perkin-Elmer, modelo 350 UV_A.

Los estudios de difracción de rayos X se han llevado a cabo en un difractómetro Philips 1010, utilizando radiación K_{α} del cobre -con filtro de níquel- a 40 Kvolt y 20 mA de corriente de haz. Para la obtención de difractogramas se ha acoplado a este aparato un contador Geiger y se ha operado con igual tipo de radiación.

sin monocromatización previa.

Los termogramas han sido realizados en una termobalanza Chevenard, modelo nº 93, de registro fotográfico y cuya sensibilidad es de 100 mgrs = 42 mm, equipada de un horno A.D.A.M.E.L.

PURIFICACION DE DISOLVENTES Y PRODUCTOS.

Benceno.

En un matraz de 10 l de capacidad -a cuyo fondo se ha adaptado una llave para facilitar la decantación- se disponen 5 l de benceno y 2 Kg de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla se agita mecánicamente hasta observar un aumento progresivo de la temperatura. En este momento se detiene el motor y se deja enfriar para evitar la sulfonación del producto. Cuando se alcanzan los 15° se prosigue la agitación, controlando la temperatura para que no exceda los 50°. Transcurridos 15 minutos se aumenta la velocidad de agitación hasta conseguir una emulsión muy fina y así se mantiene durante media hora más.

La mezcla se deja reposar hasta la completa separación de las dos fases, se decanta, la capa bencénica se lava repetidas veces con hidróxido sódico al 30 por ciento y agua, y por último se seca con cloruro cálcico. El producto se destila sobre sodio hilado

en una columna de relleno de 1 m de longitud (p.e. 79°C) y se conserva en un matraz sobre sodio hilado.

Tolueno.

Se opera como en el caso anterior, recogiendo el producto puro que pasa a 110.5°C.

Eter de petróleo.

En un matraz de Erlenmeyer de 6 l de capacidad se disponen 3,5 l de éter de petróleo y se agregan 2 l de ácido sulfúrico concentrado.

La mezcla se agita mecánicamente durante 45 minutos a la velocidad necesaria para mantener una emulsión pero sin que la temperatura se eleve en exceso.

Terminada esta operación se decanta la capa etérea, se lava dos veces con una solución acuosa de hidróxido sódico y se seca sobre cloruro cálcico (un día). El éter de petróleo se destila sobre sodio hilado, recogiendo la fracción entre 50-70°C, y se conserva también sobre sodio hilado.

Eter dietílico.

El éter dietílico comercial se deseca durante una noche con cloruro cálcico escoriforme, se filtra

y se mantiene con sodio hilado que se renueva hasta que el metal conserve su brillo característico.

Por último, el producto anhidro se destila sobre pentóxido de fósforo y se conserva en presencia de sodio. P.e. 35°C.

Estireno.

En un matraz de 2 l se disponen 1.500 ml de estireno comercial secado previamente con sulfato magnésico. El producto se destila a presión reducida (p.e. = 40,5 - 41°C/15 mm) y se conserva en presencia de trazas de hidroquinona como inhibidor de polimerización.

Piridina.

El producto comercial se seca sobre hidróxido potásico, se destila y se conserva preservándola de la luz sobre dicha base. P.e. 89°C.

Cloruro de tionilo.

El cloruro de tionilo comercial puro se destila dos veces sucesivas hasta eliminar la mayor parte su color amarillento. P.e. 78,8°C.

Trietilaluminio.

El trietilaluminio ha sido suministrado por L. Light & Co. Ltd., Londres, en balas de acero inoxidable cerradas herméticamente en atmósfera inerte. El dispositivo representado en la figura permite transvasarlo a un matraz con el margen de seguridad suficiente.

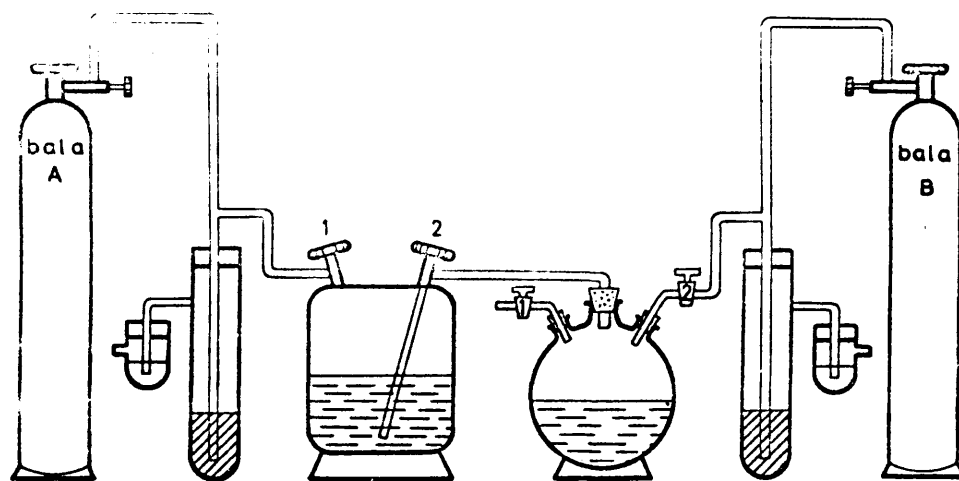


FIGURA 48 .

Se lava el matraz de tres bocas con nitrógeno procedente de la bala B, que se introduce por la llave 2 y se deja escapar por la 1. Se abren las válvulas 1 y 2 de la bombona que contiene el trietilaluminio y mediante una corriente de nitrógeno (bala A), se hace pasar el líquido al matraz. La presión del nitró

geno en el interior de la bombona debe ser ligeramente superior a la que existe en el matraz colector. La bala B se utiliza solamente para regular el caudal de líquido y mantener el matraz en atmósfera inerte mientras dura la operación. Para cortar el paso del líquido se cierra la bala A y, con las válvulas 1 y 2 abiertas y la llave 1 cerrada, se aumenta la presión de nitrógeno en el matraz (bala B); de este modo el trietilaluminio que queda en el tubo de conexión retorna a la bombona. Seguidamente se cierran las válvulas 2 y 1, después la llave 2, cortando a continuación el paso de nitrógeno en la bala B.

El trietilaluminio se purifica posteriormente por destilación a vacío en atmósfera inerte. Para ello el aparato de destilación - cabeza Claisen de 2 cm de diámetro interior que evita los sobresaltos, aislada con lana de vidrio y amianto, y refrigerante de 30 cm de longitud - se purga con nitrógeno a través de la llave que el colector lleva en una boca B-14. La cabeza se conecta al matraz en atmósfera inerte; en éste se introduce el gas a través de un capilar, algo grueso conectado a la bala mediante una válvula de mercurio; en aquél, por la boca del colector, ya citada, unida asimismo a otra bala mediante una segunda válvula. El nivel del mercurio en ambas válvulas debe ser tal

que el líquido no ascienda por el capilar.

Durante el montaje, hay que tener especial cui
dado en lubricar todos los esmerilados con la cantidad
justa de grasa de silicona para alto vacío.

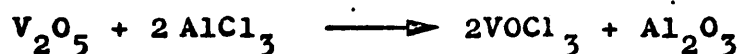
La calefacción se realiza en un baño de silico
na mantenido a unos 150°C. El trietilaluminio destila
con normalidad a 128-130°/50 mm , siempre que el capi
lar no sea demasiado estrecho y la corriente de nitró
geno excesivamente viva; ésta última puede regularse en
el tubo de entrada mediante una pinza de Mohr.

SÍNTESIS DE CATALIZADORES

El tricloruro de vanadio utilizado procede de la
firma Fluka A.G., Chemische Fabrik, St. Gallen (Suiza) .
Pero en el transcurso de la realización de los ensayos se
ha planteado el problema de la fácil hidratación del com-
puesto, con pérdida de su actividad catalítica. Esto ha
motivado el que alguno de estos ensayos se hayan realizado
con el compuesto recientemente preparado por nosotros.
El sistema de síntesis comprende dos etapas, la primera
de las cuales conduce al cloruro de vanadilo, también em
pleado como catalizador en algunas experiencias.

En la purificación posterior del tricloruro de vanadio se ha utilizado un sistema especial de filtración que permite trabajar en atmósfera rigurosamente inerte. Este dispositivo se describe en el apartado respectivo.

Cloruro de vanadilo. (76)



Se prepara por cloración de pentóxido de vanadio, solo o mezclado con carbón activo como agente reductor. El método descrito a continuación evita el empleo de cloro libre:

Se dispone un sistema de destilación formado por un matraz de 200 cc y otro receptor también de 200 cc. Se pesan 35 grs de pentóxido de vanadio y 50 grs de tricloruro de aluminio anhidro (en forma de polvo fino); ambos se mezclan rápidamente para reducir al mínimo su exposición a la humedad atmosférica. La mezcla se dispone en un matraz de destilación que se calienta lentamente al principio y luego hasta cerca de 400° C en un baño de sales. El cloruro de vanadio comienza a destilar poco después de iniciar la calefacción y lo continúa haciendo durante todo el periodo de calentamiento. La calefacción se interrumpe cuando cesa la destilación o cuando el tricloro

ruro de aluminio comienza a sublimar en el refrigerante.

El cloruro de vanadilo aparece como líquido amarillo claro o medio de p.e. 127° C. Para separar el tricloruro de aluminio que le acompaña se redestila en atmósfera de nitrógeno para evitar la humedad, ya que es muy fácilmente hidrolizable.

El rendimiento asciende a 39 grs (60%) del cloruro de vanadilo totalmente exento de tetracloruro de vanadio, pero el análisis espectroscópico del producto demuestra que contiene cerca de un 1% de aluminio.

Tricloruro de vanadio. (77)



En un matraz de dos bocas equipado de refrigerante de reflujo y de un tubo abductor de gases, se disponen 9,2 grs de tricloruro de vanadilo y 1,75 grs de azufre (doble cantidad de la exigida por la ecuación representativa del proceso) y se hierve a reflujo durante 12 horas. Se desprende dióxido de azufre, cuyos últimos restos se expulsan del matraz por medio de una corriente de anhídrido carbónico; el residuo sólido está constituido por tricloruro de vanadio y azu

fre. El último se libera de la masa calentándola a 440°
—previa pulverización en ausencia de humedad—, en tubo
ancha de vidrio, en corriente de anhídrido carbónico
y protegiendo la salida con un barboteador de aceite
de silicona que tiene por objeto impedir la entrada de
humedad en el tubo de vidrio. La purificación del com-
puesto se completa por calefacción a reflujo, durante
5 horas, con cloruro de tionilo y filtración en atmós-
fera inerte con el dispositivo que se describe seguida-
mente.

Técnica de filtración en atmósfera inerte.

La figura (49 a y b) representa esquemáticamente

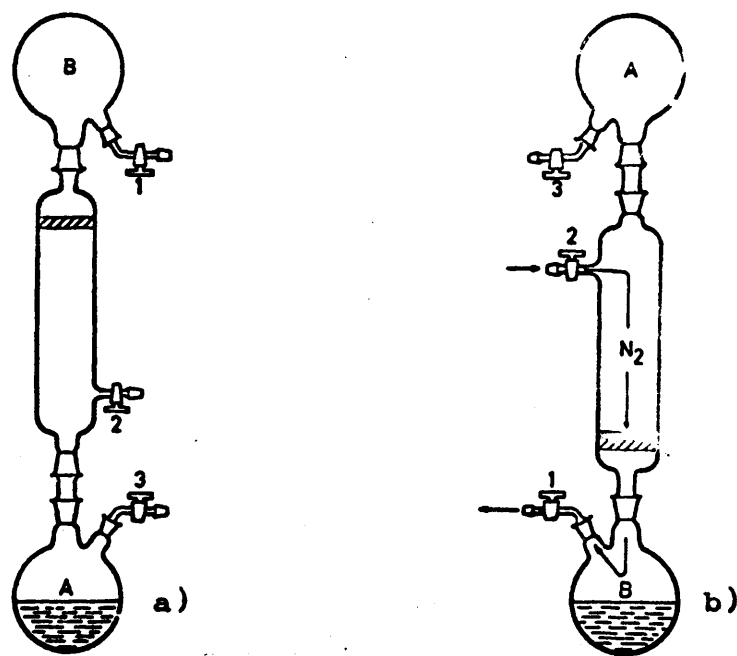
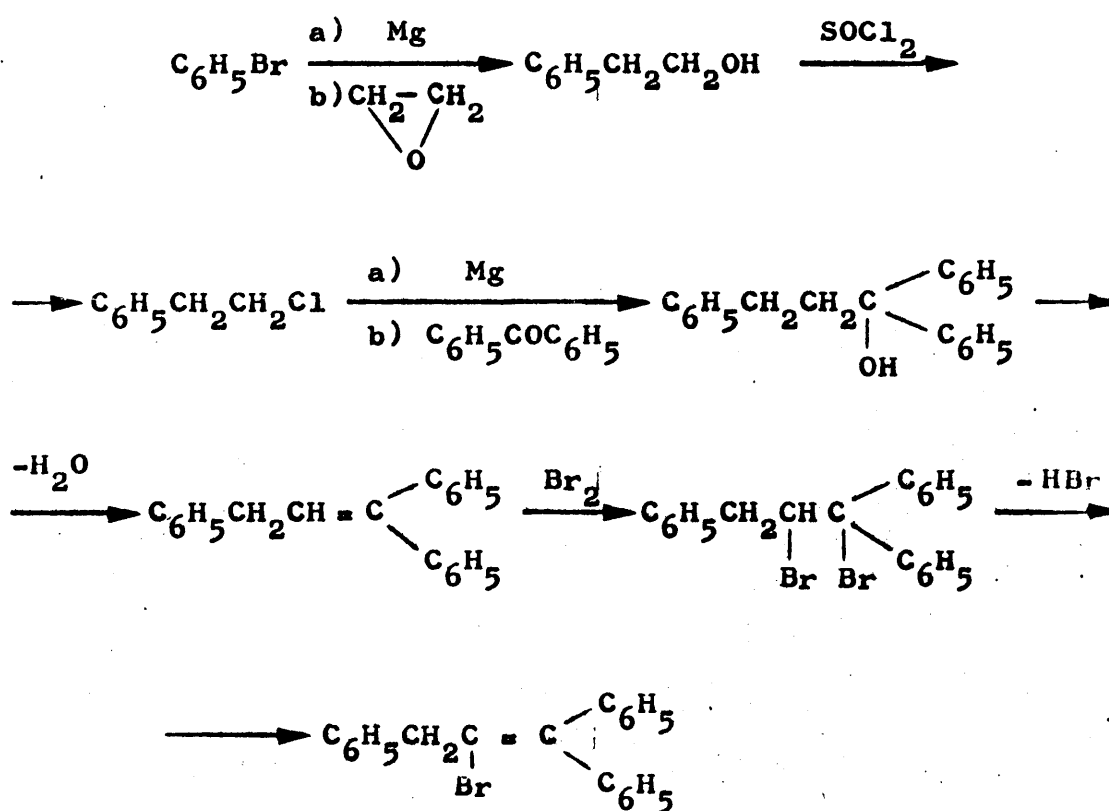


FIGURA 49 .

el procedimiento seguido para filtrar un compuesto en atmósfera inerte. La figura a muestra el sistema ya montado y dispuesto para realizar la filtración. Antes de adaptar el matraz A al filtro es necesario crear en el interior de éste y en el matraz B una atmósfera de nitrógeno, lo que se consigue cerrando el filtro por el extremo inferior, haciendo vacío y enviando nitrógeno alternativamente por la llave 2. Una vez conseguida la atmósfera inerte, se abre la llave 1 y se hace pasar nitrógeno por el sistema destapando el filtro por la parte inferior; simultáneamente se envía nitrógeno por la llave 3 del matraz A. El siguiente paso consiste en adaptar el matraz A al filtro, cerrar las llaves 1 y 3 y cortar el paso de nitrógeno. Una vez montado el aparato según la figura a, se invierte el conjunto mediante un giro de 180° (fig. b); el líquido del matraz A cae y el precipitado queda detenido por la placa filtrante. Durante la filtración se introduce nitrógeno por la llave 2, manteniendo abierta la 1, a la que se adapta un barboteador con aceite de silicona. Este proceso es lento y generalmente se tardan varias horas en completar la filtración; no obstante, no es conveniente acelerarlo haciendo vacío por la llave 1 ya que el precipitado se apelmaza en la placa y resulta muy difícil su extracción. Esta se consigue con facilidad haciendo vacío por la llave 1 cuan-

do el precipitado está suficientemente seco y, pasados un par de minutos, introduciendo por aquella una fuerte corriente de nitrógeno al tiempo que se abre la llave 2: el precipitado asciende hasta la parte superior del filtro impulsado por el gas inerte.

SINTESIS DE 2-BROMO-1,1,3-TRIFENIL-1-PROPENO.



Alcohol β- feniletílico. (78)

En un matraz de tres bocas de 2 l de capacidad, se colocan 60 gr de magnesio en virutas (previa

mente desecado en estufa), se cubren con éter anhidro y se añade un cristal de iodo como iniciador de la reac
ción. Al matraz se adapta un agitador mecánico, un re
frigerante de reflujo provisto de un tubo de cloruro
cálcico y un embudo de llave que contiene el bromoben
ceno (200 cc , 1,9 moles) en solución etérea 1:1. La
magnesiano comienza a formarse cuando aparece una tur
bidez en el matraz, después de haber añadido 2 cc de
la solución de bromobenceno y haber agitado vig
orosamente, calentando en baño de vapor. Iniciada la reac
ción se continúa añadiendo el bromobenceno, operación
que se realiza en unas 4 horas, llegándose al final
una masa de color casi negro. Terminada la adición se
continúa agitando durante media hora más, con calefac
ción simultánea para completar la reacción.

Sobre la solución etérea del compuesto de Grig
nard, enfriada con hielo y sometida a agitación mecá
nica, se añaden lentamente 90cc de óxido de etileno lí
quido (desde un embudo de llave provisto de una cami
sa en la que se coloca una mezcla refrigerante de nie
ve carbónica y acetona).

La reacción es violenta, con abundante despren
dimiento de calor y de gases. La adición por tanto, ha
de ser lenta para mantener la temperatura alrededor de
10° C.

Al finalizar la adición, se trata la mezcla resultante con agua a 0° y, posteriormente, con ácido clorhídrico al 30%, agitando suavemente para actuar sobre toda la superficie. Se decanta el líquido y la solución acuosa remanente se extrae, dos veces con éter, los extractos se reúnen y el disolvente se elimina por destilación baño de vapor. El residuo se fracciona a presión reducida recogién dose 140 gr de β -fenileta - nol como líquido incoloro de p.e. 145-150°/105 mm.

Cloruro de β -feniletilo. (79)

En un matraz de fondo redondo y tres bocas, de 1 l de capacidad, equipado con agitador mecánico, em budo de llave y refrigerante de reflujo con tubo d e cloruro cálcico, se colocan 235 cc (1,9 moles) de - -fenil etanol y 156 cc (1,9 moles) de piridina. Desde el embudo de llave se adicionan, gota a gota, 145 cc (1,9 moles) de cloruro de tionilo redestilado, mien - tras se agita vivamente la masa. La reacción ocurre con aumento de la temperatura hasta unos 75° y oscu - recimiento de la mezcla. Al cabo de unos 40 minutos empieza a separarse una masa pastosa cristalina, que redisuelve al continuar la adición. Al finalizar ésta, se prosigue la agitación hasta que la temperatura desciende y vuelve a precipitar la masa cristalina.

Se decanta la fase líquida (cloruro de β -fenil etilo) y el residuo cristalino se trata varias veces con éter seco; los extractos se reúnen con la solución originalmente decantada de los cristales y se secan con sulfato magnésico anhidro. Después de eliminar el éter, el residuo se fracciona a vacío, pasando el cloruro de β -feniletilo (225 g) como líquido incoloro de p.e. 92^o/20 mm.

1,1,3-Trifenilpropan-1-ol. (80)

El compuesto de Grignard intermediario se prepara como se indica en la primera etapa de esta secuencia de síntesis, a partir de 50 gr de magnesio y 225 gr (1,6 moles) de cloruro de β -feniletilo, secado previamente con sulfato magnésico.

A la solución de cloruro de β -feniletilmagnesio obtenida se adicionan, gota a gota, desde el embudo de llave, 306 gr (1,7 moles) de benzofenona disueltos en la mínima cantidad de éter; durante la adición se mantiene, como es habitual, una agitación enérgica. La reacción comienza rápidamente aunque sin violencia, y el color de la masa cambia del negro al rosa pálido y, por último, al amarillo.

La hidrólisis y deshidratación subsiguientes se

llevan a cabo de acuerdo con dos métodos:

1) Hidrólisis con solución de ácido clorhídrico al 30 por ciento. Por decantación, eliminación del éter en baño de agua y fraccionamiento a presión reducida del residuo se obtiene:

i) Difenilcarbinol (98 g, 33%), sólido de p.e. 65° que destila entre 120-145°/3.5 mm.

ii) 1,1,3-Trifenilpropeno (12g, 2.7%), líquido de p.e. 192°/3.5 mm que se obtiene por cromatografía en columna de gel de sílice (benceno - éter de petróleo (3:1) como eluyente) de la fracción que pasa a 150-190°/4 mm.

iii) 1,1,3-Trifenilpropanol, sólido blanco de p.f. 85° que resulta como fracción última del mismo fraccionamiento cromatográfico anterior.

2) Hidrólisis con solución saturada de cloruro amónico. Después de decantar la solución etérea y eliminar el éter se deshidrata el supuesto alcohol por tratamiento con anhídrido fosfórico en solución bencénica () y posterior fraccionamiento de la masa resultante. Se obtienen así:

i) Difenilmetano, que destila entre 110-130°/4 mm,

(13 gr).

ii) 1,1,3-Trifenilpropeno, líquido de p.e. 192° / 3.5 mm que se aisla - junto con benzofenona intranformada y difenilmetano - por cromatografía en columna de gel de sílice de la fracción que pasa a 130-150°/3 mm.

iii) 1,3,3-Trifenilpropeno, sólido de p.f. 85 (30 g) y un dímero de esta sustancia, sólido de p.f. 155° (50 g), separables de una fracción que destila entre 150°/3.5 mm y 180°/2 mm.

2-Bromo,1,1,3-trifenil-1-propeno.

El 1,1,3-trifenil-1-propeno (12 gr) se trata con una solución de bromo en tetracloruro al 15% hasta que el color del bromo persista en la masa de reacción. Se calienta a reflujo suave durante treinta minutos y a continuación se elimina el tetracloruro de carbono por destilación en vacío a la temperatura más baja posible.

El sólido residual se recrystaliza de alcohol, apareciendo el 2-bromo-1,1,3-trifenil-1-propeno como sólido blanco cristalizado en agujas de p.f. 95°. Rendimiento.

dimiento: 4 g.

Análisis. Calculado para C H Br : C, 72,20; H, 4,88; Br, 22,92.

Encontrado: C, 71,95; H, 4,97; Br, 22,37 % .

REACCION DE 2-BROMO-1,1,3-TRIFENILPROPENO CON EL SISTEMA TRIETILALUMINIO/BENCENO.

En un matraz de dos bocas, provisto de embudo de bromo, y refrigerante de reflujo con una llave en su extremo superior que por hacer vacío en el sistema o conectarlo a una fuente de un gas inerte, se introducen 14 ml de benceno anhidro. Se sustituye el aire del sistema por nitrógeno haciendo vacío hasta una presión de 12-15 mm e introduciendo después dicho gas puro y seco; este proceso de purga se repite 3-4 veces. En corriente de nitrógeno y con ayuda de una jeringa hipodérmica, se agregan 0,745 ml (0,0055 moles) de trietilaluminio y, posteriormente, con agitación magnética continua, se incorporan -en atmósfera rigurosamente inerte- 4 g (0.011 moles) de 2-bromo-1,1,3-trifenilpropeno. Terminada la adición, durante la que no se aprecia signo de reacción alguno, la masa se calienta a reflujo durante 16 horas. Ya a la temperatu-

ra ambiente, se hidroliza por adición sucesiva, gota a gota, de 50 cc de metanol y ácido clorhídrico - agua (1:1); la capa bencénica se decanta, se lava con agua, se seca con cloruro cálcico y la solución resultante se fracciona a presión reducida. Como único compuesto se obtiene el derivado halogenado inicial que se recupera in transformado. (Fig. 50).

EXPERIENCIAS DE POLIMERIZACION DE ESTIRENO.

La polimerización de olefinas con sistemas catalíticos heterogéneos o microheterogéneos exige la preparación previa de las correspondientes especies cataliticas por reacción del catalizador con el co-catalizador. Algunos aspectos del método experimental empleado en dicha polimerización requieren una técnica más depurada, por lo que se insistirá sobre ellos en la exposición del proceso.

a) Preparación del "complejo catalítico".

El "complejo catalítico" se prepara por el método general descrito a continuación para el sistema $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{V}$ en relación molar 2:1, a una temperatura de 50°C y con un tiempo de reacción catalizador-cocatalizador de 2 horas.

El sistema consta de un matraz de fondo re -

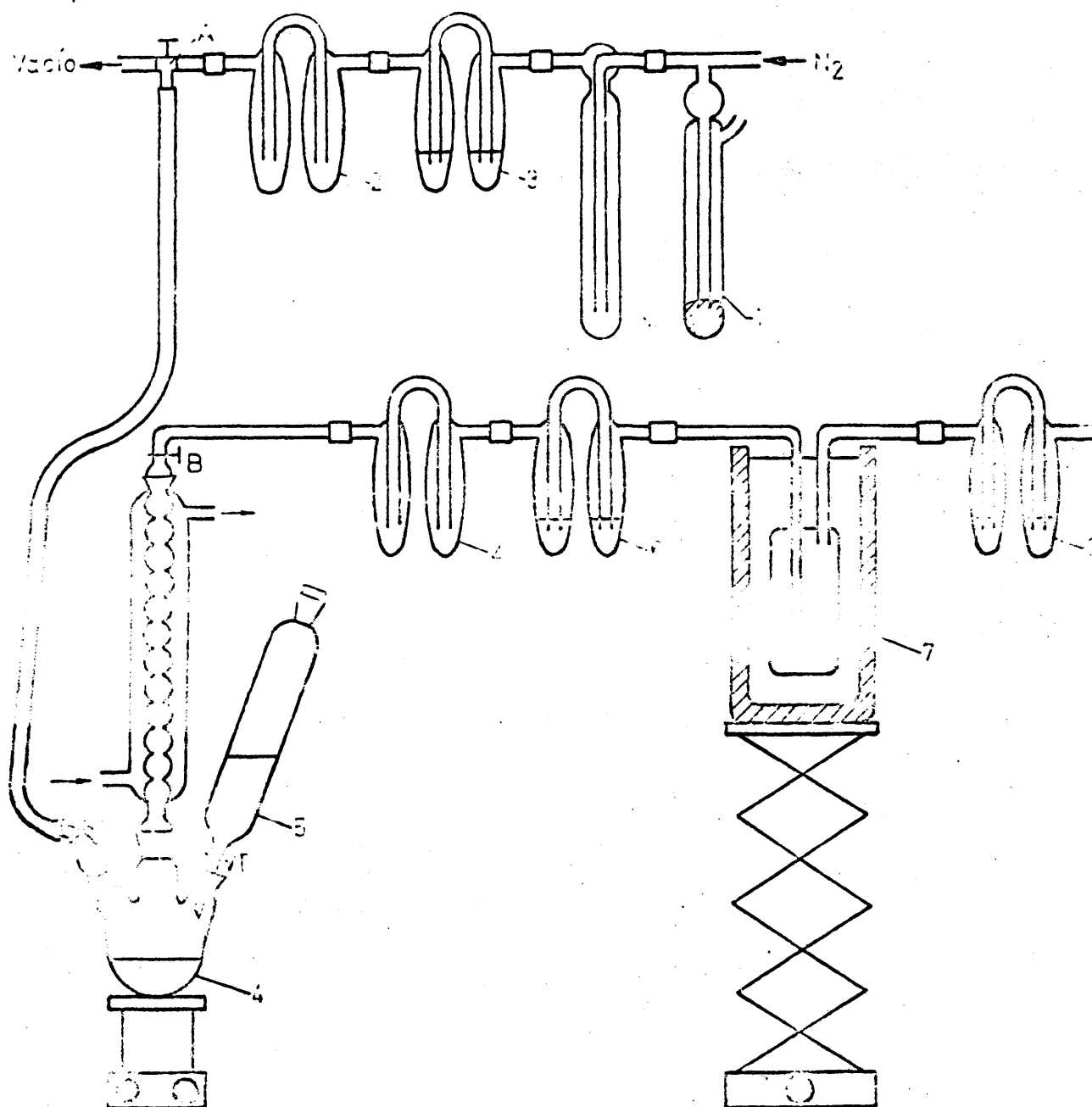


FIGURA 50

Esquema del aparato para reacciones con trietilaluminio.

dondo de 250 cc de capacidad de tres bocas; en la boca central B-29 se coloca un agitador de "media luna" del tipo KPG, y en otra de las bocas un refrigerante de reflujo, cuyo extremo libre lleva una llave para la entrada del nitrógeno y salida de los gases del sistema. Previamente a cualquier otra operación se procede a la creación de atmósfera inerte en el interior del recinto de polimerización. Para ello se le conecta a una línea de entrada de nitrógeno y de vacío, pudiéndose pasar de una a otra a través de una llave de tres vías. Primeramente se hace vacío mediante una trompa en el interior del sistema y a continuación se introduce nitrógeno en el mismo (el nitrógeno procede de una bala, pasando consecutivamente por un barboteador de aceite de silicona y por una válvula de seguridad con mercurio). Se repite esta operación de vacío y entrada de nitrógeno alternativamente, por tres veces para lograr una mayor expulsión del aire contenido en el sistema de polimerización.

Una vez creada la atmósfera inerte, se introducen en el matraz a la temperatura ambiente y manteniéndose abierta la corriente de nitrógeno, 50 cc de tolueno anhidro, 0,629 grs de tricloruro de vanadio y 2,2 cc de trietilaluminio (cocatalizador) de una solución de tolueno:1. La adición del cocatalizador se realiza de modo muy satisfactorio con una jeringuilla de 3 cc graduada.

da en décimas, manteniendo la solución de trietilaluminio siempre en corriente de nitrógeno. Acto seguido, se introduce el matraz en un termostato a una temperatura de 50°C, se conecta la agitación y se mantiene en reacción durante 2 horas. La corriente de nitrógeno se regula hasta conseguir un barboteo muy suave en la válvula de mercurio que lleva adaptada el refrigerante.

El termostato contiene aceite de silicona y está provisto de un regulador electrónico que mantiene la temperatura del baño con una precisión de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Completa el sistema un tubo de vidrio con una llave de tres vías, un barboteador de aceite de silicona y una válvula de mercurio para el paso del nitrógeno. Con el termostato en estas condiciones se pueden realizar dos polimerizaciones de modo simultáneo.

b) Método general de polimerización.

Cuando el tricloruro de vanadio reacciona con el trietilaluminio forma un compuesto pulverulento, muy denso, que queda en el fondo del matraz de reacción. Por esta razón ha de aplicarse una agitación mecánica vigorosa durante todo el proceso de polimerización, ya que en caso contrario el polímero formado bloquearía la superficie del "complejo catalítico".

Una vez transcurrido el tiempo de reacción ca

talizador-cocatalizador, se aumenta la corriente de nitrógeno, se interrumpe la agitación, y conservando el matraz dentro del termostato, se le agregan 20 grs de estireno. Añadido éste, se vuelve a conectar la agitación y se disminuye la corriente de gas, dejándola barmotear suavemente en la válvula de mercurio. Se mantiene en estas condiciones la reacción de polimerización durante 4 horas.

Terminada la polimerización, el contenido del matraz se vierte sobre una mezcla de metanol, ácido clorhídrico y agua (600-50-50) dispuesta en un Erlenmeyer de boca ancha de 250 ml de capacidad. El posible sólido (mezcla de poliestireno y restos de catalizador) que aparece a veces, se separa por filtración a través de una placa de vidrio sinterizado.

La fase no acuosa se separa en un embudo de decantación de 250 ml de capacidad, y se lava repetidas veces con ácido clorhídrico e hidróxido sódico concentrado, y por último, con agua. Esta solución de polímero en tolueno se seca con unos gramos de cloruro cálcico. El disolvente se elimina en un evaporador rotatorio a 90° y 15 mm de mercurio. El poliestireno residual se une al poliestireno sólido, de aspecto viscoso que quedó en la placa después de filtrar, y al que se sometió

al mismo proceso de lavado. La masa de poliestireno bruto así obtenida se somete a fraccionamiento, como se indica en la parte c) de este apartado.

En las polimerizaciones que fueron realizadas con oxiclورو de vanadio como catalizador , el método operatorio es el mismo, con la única diferencia de que al ser ambos líquidos y muy hidrolizables, se mantendrán en atmósfera inerte en un matraz de dos bocas , por una de las cuales se hace pasar nitrógeno, mientras que por la otra se extrae el líquido con una jeringui - lla de 1 ml de capacidad, dividida en cuarenta fracciones.

c) Fraccionamiento del polímero.

El grado de cristalinidad del poliestireno obtenido depende de la temperatura, del tiempo de reacción y, en especial, de la naturaleza del catalizador utilizado. La separación del polímero cristalino exige un proceso de fraccionamiento que elimine el poliestireno amorfo.

Este fraccionamiento se realiza en un extractor tipo Soxhlet, de descarga discontinua mediante sifón, utilizando como disolventes en todos los casos, por este orden, metanol, acetona y etilmetilcetona. Las extracciones se realizan con 150 ml de cada uno de l o s

disolventes citados; el tiempo requerido por las mismas depende de la naturaleza del polímero. En general, las extracciones con metanol y con acetona son completas después de 8 horas; la compacidad del polímero insoluble en éstos, exige prolongar hasta 10 horas el tiempo de extracción con etilmetilcetona. El poliestireno cristalino queda como residuo insoluble (fracción d en las tablas) en el cartucho del extractor. Las fracciones a, b y c indican polímero soluble en metanol, acetona y etilmetilcetona, respectivamente, si bien el primero de los disolventes citados no hace sino eliminar del producto los restos de catalizador no atacado en el tratamiento ácido previo.

d) Datos numéricos y resultados.

En todas las experiencias realizadas, la proporción monómero/catalizador se ha mantenido constante e igual a 20 grs. del primero por 4 milimoles del segundo.

Por las dificultades que plantea el manejo del trietilaluminio puro, las cantidades de éste necesarias para preparar los distintos tipos de "complejo catalítico", se han tomado de una disolución del mismo en tolueno (1:1 en volumen) que permite trabajar con un margen de seguridad amplio, y que, por otra parte, abarca todo el espectro de molaridades necesario.

El número \underline{n} de ml de solución de trietilaluminio que contienen \underline{a} g del mismo se calcula mediante la relación :

$$\underline{n} \text{ (ml) } = 2,389. \underline{a} \text{ (grs) }$$

A continuación se detallan las cantidades de catalizador y cocatalizador empleados en cada uno de los ensayos de polimerización realizados.

i) TRICLORURO DE VANADIO.

Relación monómero/metal = 20 g /4 milimoles.

4 milimoles de tricloruro de vanadio = 0,6297 g.

1 milimol de trietilaluminio = 0,1141 g.

Razones molares trietilaluminio/tricloruro de vanadio utilizadas :

= 0,456 g trietilaluminio/0,629 g VCl_3 , es de

0,629 g VCl_3 y 1.1 ml sol. AlEt_3 .

= 0,912 g trietilaluminio/0.629 g VCl_3 , es decir

0,629 g VCl_3 y 2,2 ml sol. AlEt_3 .

ii) OXICLORURO DE VANADIO

Relación monómero/metal = 20 g /4 milimoles.

4 milimoles de oxicloruro de vanadio = 0,694 g.

1 milimol de trietilaluminio = 0,1141 g.

TABLA 1

Polimerización de estireno con el sistema catalítico $\text{Cl}_3\text{V-AlEt}_3$ a 50°. Razón $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{V} = 2/1$

Disolvente: 50 ml tolueno.

Tiempo polimerización: 4 h.

Ensayo no	Tiempo reacción $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{V}$ (h)	Polímero total (g)	%	Soluble CH_2OH	Soluble CH_2OH CH_2OCH_3	Soluble EMC	Polímero Cristalino (g)	% Cristalino
1	1/2	2,54	11,7	0,77	0,37	—	1,18	50,4
2	3/4	—	—	—	—	—	—	—
3	1	2,17	10,8	0,59	0,19	0,51	—	—
4	1 1/2	—	—	—	—	—	—	—
5	2	5,94	29,7	2,68	0,53	0,17	2,54	42,7
6	2 1/2	5,84	29,2	1,72	0,27	0,12	3,73	63,8
7	3	2,56	12,8	0,87	0,53	0,20	—	—
8	4	—	—	—	—	—	—	—
9	5	2,88	14,4	0,35	2,11	0,30	0,11	3,8
10	6	4,96	24,8	1,26	1,68	0,22	1,79	36,0
11	7	8,59	42,9	1,50	1,79	0,03	5,26	61,2
12	8	4,94	24,7	1,12	0,72	0,60	3,04	61,5

TABLA 2

Polimerización de estireno con el sistema catalítico $\text{Cl}_3\text{V-AlEt}_3$ a 90° .

Razón $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{V} = 2/1$

Disolvente: 50 ml tolueno.

Tiempo polimerización: 4 h.

Ensayo nº	Tiempo reacción $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{V}$ (h)	Polímero total (g)	%	Soluble CH_3OH	Soluble CH_3COCH_3	Soluble EMC	Polímero Cristalino (g)	% Cristalino
13	1/2	14,91	74,5	2,76	2,75	0,10	9,28	62,2
14	1	13,82	67,1	2,92	2,57	0,12	8,20	59,3
15	1 1/2	10,80	54,0	2,36	0,77	0,49	7,16	66,2
16	2	13,41	67,0	2,23	2,63	0,34	8,21	61,2
17	3	8,22	41,1	1,15	2,54	0,34	4,26	51,8
18	4	3,52	17,6	0,70	0,76	0,60	1,51	42,8
19	5	5,51	27,5	0,54	2,44	0,16	2,80	50,8
20	6	2,60	13,0	0,89	0,90	0,17	0,63	24,2
21	7	4,59	22,9	0,70	1,63	0,11	2,13	46,4
22	8	3,40	17,0	0,35	1,60	0,03	1,46	42,9

Polimerización de estireno con el sistema catalítico $\text{Cl}_3\text{V-AlEt}_3$ a 110°C.

Razón $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{V} = 2/1$

Disolvente: 50 ml tolueno.

Tiempo polimerización: 4 h.

Ensayo nº	Tiempo reacción $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{V}$ (h)	Polímero total (g)	%	Soluble CH_3OH	Soluble CH_3COCH_3	Soluble ENC	Polímero Cristalino (g)	% Cristalino
23	1	6,04	30,2	0,66	2,75	0,09	2,53	41,8
24	2	4,98	24,9	0,87	2,25	0,14	1,71	34,3
25	3	5,03	25,0	1,06	2,07	0,04	1,85	36,7
26	4	7,33	36,6	0,84	5,32	0,21	3,02	41,2
27	5	9,18	45,9	1,85	5,26	0,08	2,28	24,8
28	6	6,98	34,9	1,07	2,13	2,68	1,09	15,6
29	7	5,21	26,0	0,51	2,35	0,05	2,30	44,1
30	8	5,77	28,8	0,63	4,23	0,02	0,88	15,2

TABLA 4

Polimerización de estireno con el sistema $\text{Cl}_3\text{V}-\text{AlEt}_3$.

Razón $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{V} = 2/1$.

Disolvente: 5 ml tolueno.

Tiempo polimerización: 2 h.

Ensayo nº	Tempe- ratura °C	Tiempo reacción $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{V}$ (h)	Polímero total (g)	%	Soluble metanol	Soluble acetona	Soluble EMC	Polímero Cristalino (g)	% Cristalino
31	50	1/2	1,75	8,7	0,28	0,71	0,36	0,39	22,2
32	50	1	18,29	91,4	2,18	0,34	0,47	15,28	83,5
33	50	1 1/2	—	—	—	—	—	—	—
34	50	2	—	—	—	—	—	—	—
35	50	2 1/2	—	—	—	—	—	—	—
36	50	3	—	—	—	—	—	—	—
37	50	3 1/2	—	—	—	—	—	—	—
38	90	1/2	18,04	90,2	2,43	5,46	1,13	9,00	48,9
39	90	1	19,67	98,3	3,62	3,95	2,03	10,06	51,1
40	90	1 1/2	19,93	99,6	3,64	1,62	2,09	12,58	63,1
41	90	2	10,65	53,2	0,95	0,83	1,86	7,00	65,7
42	90	2 1/2	19,14	95,7	3,63	3,90	3,12	8,19	42,7
43	90	3	21,55	100	3,85	2,15	0,17	14,67	68,0
44	90	4	13,08	65,4	2,80	0,85	2,17	7,04	53,8
45	90	4 1/2	11,76	58,8	2,84	3,15	2,11	3,34	28,4
46	90	5	—	—	—	—	—	—	—
47	90	6	15,74	78,7	3,72	3,84	6,73	1,45	9,2
48	90	7	6,15	30,7	0,84	1,06	3,72	0,57	9,3

TABLA 5

Polimerización de estireno con el sis $\text{Cl}_3\text{VO} - \text{AlEt}_3$ a 90°

Razón $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{VO} = 4/1$.

Disolvente: 50 ml tolueno.

Tiempo polimerización: 2 h.

Ensayo nº	Tiempo Reacción $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{VO}$ (h)	Polímero total (g)	%	Soluble metanol	Soluble acetona	Soluble EMC	Polímero Cristalino	% Cristalino
49	1	9,57	47,8	0,05	4,16	4,13	1,03	10,7
50	2	7,42	37,1	0,13	5,42	0,75	1,11	14,9
51	3	19,28	96,4	0,20	17,17	0,70	2,20	11,4
52	4	19,40	97,0	0,97	15,82	0,47	2,12	10,9
53	5	8,27	41,3	1,90	3,67	2,42	0,29	3,5
54	6	15,75	78,7	0,05	11,3	6,34	1,33	8,4

TABLA 6

Polimerización de estireno con el sistema catalítico $\text{Cl}_3\text{V} - \text{AlEt}_3$.

Tiempo reacción catalizador - cocatalizador = 1/2 hora.

Temperatura " " " = temperatura ambiente.

Disolvente : 50 ml tolueno.

Ensayo nº	Razón molar	T °C poli- meriza- ción.	Tiempo polimeri- zación. (h)	Polímero total (g)	%	Soluble metanol	Soluble acetona	Soluble EMC	Polímero Cristalino (g)	% Cristalino
55	2	0	4	—	—	—	—	—	—	—
56	2	0	6	—	—	—	—	—	—	—
57	1	26	2	—	—	—	—	—	—	—
58	1	26	7	—	—	—	—	—	—	—
59	2	26	2	—	—	—	—	—	—	—
60	2	26	5	6,48	32,4	3,33	0,47	0,09	2,58	39,8
61	2	26	7	17,76	88,8	9,05	0,41	0,11	8,19	46,1
62	2	50	5	20,77	100	8,52	0,57	0,09	11,58	55,2
63	2	50	6	—	—	—	—	—	—	—

TABLA :

Polimerización de estireno con el sistema $\text{Cl}_3\text{VO} - \text{AlEt}_3$ a 50° .

Tiempo reacción catalizador-cocatalizador = 1/2 hora.

Temperatura reacción " " = temperatura ambiente.

Prueba nº	Razón molar	Tiempo polime- rizac. (h)	Disolvente (tolueno)	Polímero total (g)	%	Soluble metanol	Soluble acetona	Soluble EMC	Polímero Cristalino	% Crista- lino.
64	3	6	50	—	—	—	—	—	—	—
65	4	6	50	—	—	—	—	—	—	—
66	5	6	50	3,44	17,2	1,16	1,66	0,13	0,50	14,5
67	5	6	5	8,95	44,7	1,72	6,58	0,10	0,55	6,1

Razones molares trietilaluminio/oxiclорuro de vanadio utilizadas :

2/1 = 0,912 g trietilaluminio/0,694 g VOCl_3 , es decir 0,38 ml VOCl_3 y 2,2 ml sol. AlEt_3 .

3/1 = 1,368 g trietilaluminio/0,694 g VOCl_3 , es decir 0,38 ml VOCl_3 y 3.3 ml sol. AlEt_3 .

4/1 = 1,824 g trietilaluminio/0,694 g VOCl_3 , es decir 0,38 ml VOCl_3 y 4,4 ml sol. AlEt_3 .

5/1 = 2,280 g trietilaluminio/0,694 g VOCl_3 , es decir 0,38 ml VOCl_3 y 5.5 ml sol. AlEt_3 .

CARACTERIZACION DE POLIMEROS .

a) Análisis térmico.

Los intervalos de fusión del isotácico atáctico se han determinado en un aparato para puntos de fusión de la firma Büchi, tomando como punto de reblandecimiento la temperatura a la cual el polímero fluye y alcanza igual altura en las dos ramas de un tubo en U que acompaña al aparato. Todas las muestras ensayadas han presentado intervalos de fusión comprendidos entre 80 y 100° C.

Los puntos de fusión del polímero isotáctico

se han determinado en un aparato Kofler con luz polari
zada. Los valores hallados se recogen en la tabla 8(a) de
la página 156 .

Una muestra de poliestireno isotáctico testigo
suministrado por Foster Grant Co., Inc. de Leomins
ter, Massachusetts, funde a $220-230^{\circ}\text{C}$; el descrito por
Natta y col. (46) presenta un punto de fusión máximo de
 240°C .

El análisis termogravimétrico de poliestireno
cristalino se ha realizado con una termobalanza Cheve
nard, entre la temperatura ambiente y 600°C ; por encima
de ésta última sólo quedan sin descomponer los res
tos del catalizador que acompañan al polímero. En la ta
bla de la página , 8 (b) se recogen la temperatura de má
xima descomposición y los valores del tanto por ciento
descompuesto en el punto de fusión de las muestras estu
diadas.

b) Análisis viscosimétrico.

Las medidas de viscosidad de las soluciones de
poliestireno isotáctico en tolueno se han realizado en
un viscosímetro tipo Ubbelohde con un bulbo de 50 cc de
capacidad. El aparato se termostatiza a $30 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ me

TABLA 8 a

Sistema $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{V}$ 2/1	Temperatura (°C)		50					90	
	Tiempo reac. $\text{AlEt}_3\text{-Cl}_3\text{V}$		1/2	2	2 1/2	6	7	8	1
Intervalo de fusión	225 - 250		225 - 250	225 - 240	250 - 253	224 - 233	224 - 232	220 - 230	220 - 226
									226

90					110				
1 1/2	2	3	4	5	7	8	1	2	3
225 - 230	247 - 253	220 - 228	222 - 230	222 - 226	220 - 227	223 225	222 226	223 227	223 - 228
									224 228

110			Sistema $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{VO}$ 4/1		Temperatura (°C)		90°			
6	7	8					1	2	3	4
229 - 238	229 - 234	223 - 227	Intervalo de fusión				205-230	200-220	210-220	210-230

TABLA 8 b

Sistema $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{V}$ razón molar 2/1		P. F.	% Descompuesto en el P. F.	Temperatura máxima descomposición	% Cenizas
T °C	Tiempo (h) reacción $\text{AlEt}_3 - \text{Cl}_3\text{V}$				
50	2 1/2	250 - 253	0	430	0
90	1	220 - 226	0,7	450	0
110	3	222 - 227	5,6	500	6,5
110	7	229 - 234	0	530	0
Sistema $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{VO}$ Razón molar 4/1					
90	2	200 - 220	1,5	530	8,1

diante una camisa por la que circula agua inyectada por un termostato Cyclotherm.

Debido a la gran resistencia a la filtración que presentan las soluciones de polímero, las destinadas a medidas viscosimétricas se han preparado como se describe a continuación: una cantidad pesada de poliestireno se suspende en la necesaria de tolueno para obtener una solución del 0,5 al 1 por ciento, aproximadamente; se calienta a 100°C , se deja enfriar, se completa su volumen en un matraz aforado y, finalmente, se separa por centrifugación el sólido suspendido (restos de catalizador o polímero no disuelto). La concentración real de la solución se calcula llevando a sequedad una parte alícuota de la misma y determinando por pesada el polímero disuelto.

Aunque en determinaciones viscosimétricas de este tipo se recomienda partir de soluciones de polímero al 1 - 2 por ciento, en nuestro caso la concentración inicial más adecuada depende de la viscosidad de la solución o, lo que es lo mismo, de la masa molecular media del polímero. Dicha concentración óptima se determina con facilidad partiendo de soluciones al 1 - 2 por ciento y haciendo las disoluciones necesarias hasta que los tiempos de flujo por el viscosímetro sean reproducibles.

El cálculo de las viscosidades intrínsecas se ha realizado con base en los siguientes hechos:

Siendo η la viscosidad absoluta de un líquido, la viscosidad relativa de una solución se define por

$$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_o}$$

η_o = viscosidad absoluta del disolvente puro.

η_s = viscosidad absoluta de la solución.

De igual modo, la viscosidad específica se define por

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$$

Si la viscosidad específica se refiere a la concentración unidad, se obtiene la viscosidad reducida

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$$

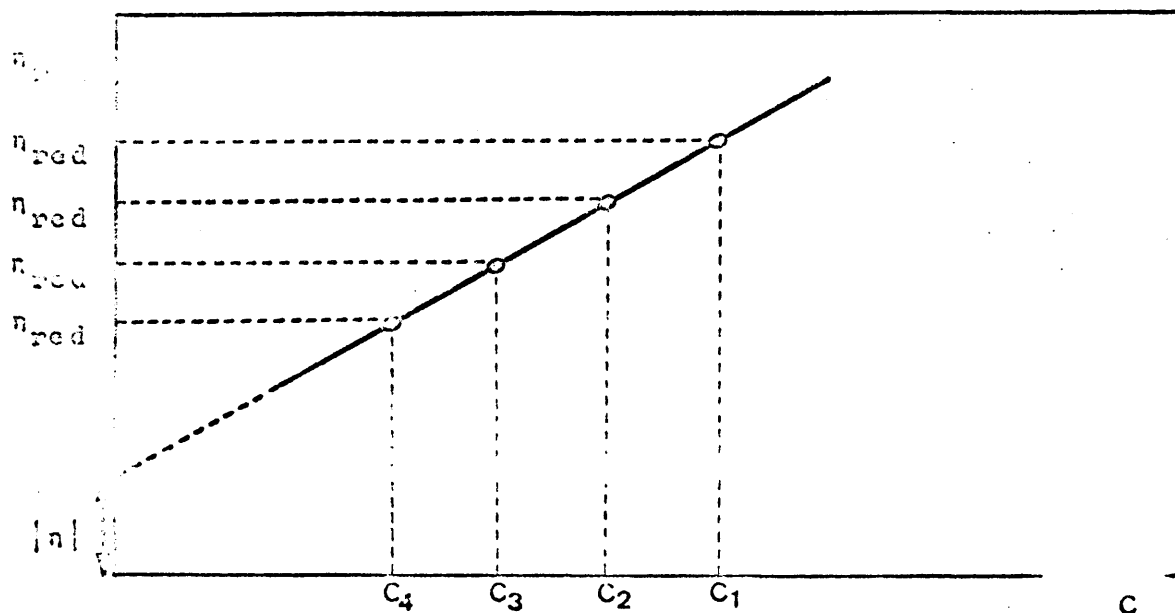
y el valor de ésta cuando $c \rightarrow 0$,

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)$$

se denomina viscosidad intrínseca.

En la práctica, ésta se obtiene por extrapola

ción para $C = 0$ de la recta que resulta al representar η_{red} frente a C (grs/100 ml disolución).



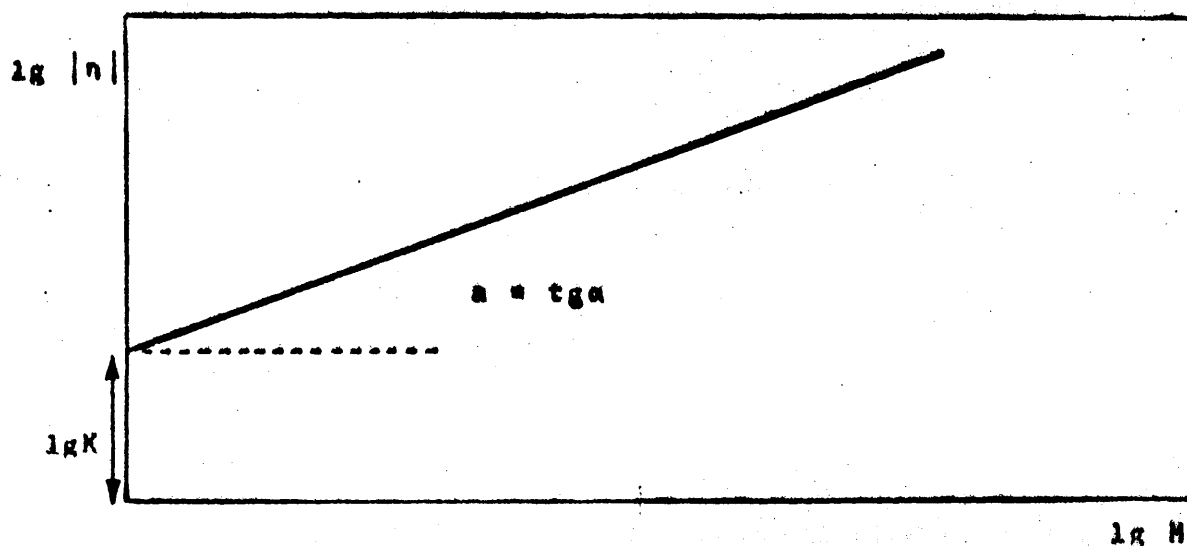
La viscosidad intrínseca está relacionada con el peso molecular del polímero por una ecuación empírica del tipo

$$[\eta] = K \cdot M^a$$

$$\lg [\eta] = \lg K + a \lg M$$

ecuación empírica y característica de cada tipo de sustancia, disuelta en un determinado disolvente y a una temperatura fijada. K y a son dos constantes numéricas y M la masa molecular media del material macromolecular.

Así pues, si se dispone para un determinado po límero de una ecuación viscosimétrica del tipo citado, conocidas las constantes a y K, el problema de determinar la masa molecular media de una sustancia polimérica se reduce a determinar su viscosidad reducida a distintas diluciones y extrapolar a dilución infinita para establecer el valor de la viscosidad intrínseca. En la representación gráfica de la ecuación viscosimétrica $-\lg |\eta| \text{ VS } \lg M$ los valores de $\lg M$ y, por consiguiente, de la masa molecular, son inmediatos.



En nuestro caso se ha utilizado la ecuación viscosimétrica general (fig. 51).

$$|\eta| = K \cdot M^a$$

con los valores de $K = 9,3 \cdot 10^{-5}$ y $a = 0,72$, hallados por Trossarelli y col. (81), para el poliestireno, en tolueno, a 30°C. Puesto que los límites de aplicación estricta de estos valores son $15 \cdot 10^4$ M $70 \cdot 10^4$, los ha

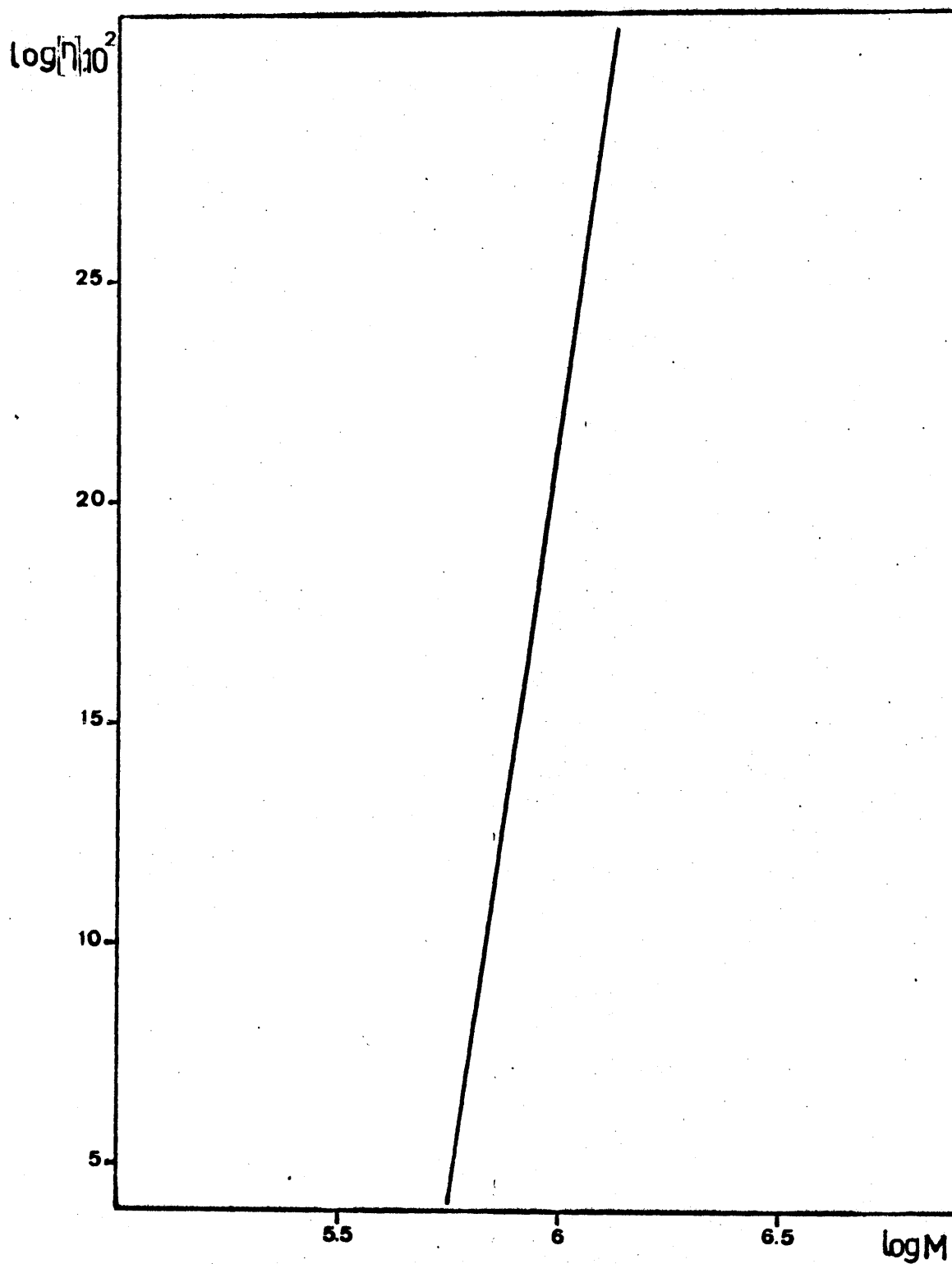


FIGURA 51

Representación gráfica de la ecuación viscosimétrica de Trossarelli para poliestireno.

Estudio viscosimétrico de poliestireno isotáctico en tolueno

Razón $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{V} = 2/1$.

Tiempo de polimerización = 4 h.

Disolvente = 50 ml. tolueno.

TABLA 10 a

T (°C)	Tiempo reac. $\text{AlEt}_3\text{-Cl}_3\text{V}$ (h)	Conc.	η_r	η_{sp}	η_{red}	$ \eta $	\bar{M}
50	1/2	0,584	4,772	3,772	6,458	4,55	$3,2 \cdot 10^6$
		0,506	4,074	3,074	6,075		
		0,447	3,660	2,660	5,952		
		0,400	3,321	2,321	5,802		
50	2	0,495	3,984	2,984	6,028	4,31	$3,0 \cdot 10^6$
		0,424	3,419	2,419	5,705		
		0,371	3,078	2,078	5,601		
		0,330	2,831	1,831	5,550		
50	2 1/2	0,431	4,130	3,130	7,262	4,35	$3,0 \cdot 10^6$
		0,373	3,622	2,622	7,029		
		0,329	3,097	2,097	6,373		
		0,295	3,057	2,057	6,351		
50	6	0,176	1,602	0,602	3,420	2,83	$1,7 \cdot 10^6$
		0,153	1,513	0,513	3,352		
		0,135	1,445	0,445	3,302		
		0,125	1,406	0,406	3,251		
50	7	0,672	3,975	2,975	4,427	3,09	$1,9 \cdot 10^6$
		0,582	3,429	2,429	4,175		
		0,514	3,118	2,118	4,120		
		0,460	2,864	1,864	4,052		

TABLA 10 a

(Continuación)

T (°C)	Tiempo reac. AlEt ₃ - Cl ₃ V (h)	Conc.	η _r	η _{sp}	η _{red}	η	
50	8	0,526	3,976	2,976	5,657	2,90	1,7.10 ⁶
		0,456	3,243	2,243	4,918		
		0,402	2,973	1,973	4,907		
		0,360	2,656	1,656	4,600		

TABLA 10 b

T (°C)	Tiempo reac. AlEt ₃ - Cl ₃ V (h)	Conc.	n _r	n _{sp}	n _{red}	η	M̄
90	1	0,885	2,744	1,744	1,970	1,02	4.10 ⁵
		0,763	2,411	1,411	1,850		
		0,598	1,980	0,980	1,683		
		0,540	1,865	0,865	1,602		
90	2	1,213	4,449	3,449	2,843	0,78	2,8.10 ⁵
		1,046	3,617	2,617	2,502		
		0,919	3,153	2,153	2,342		
		0,820	2,842	1,842	2,246		
90	3	0,621	2,211	1,211	1,950	0,90	3,4.10 ⁵
		0,558	1,957	0,957	1,778		
		0,475	1,811	0,811	1,707		
		0,425	1,701	0,701	1,649		
90	5	0,666	1,539	0,539	0,809	0,48	1,4.10 ⁵
		0,617	1,479	0,479	0,776		
		0,574	1,432	0,432	0,753		
		0,505	1,364	0,364	0,721		
90	7	0,901	3,518	2,518	2,783	1,62	7,7.10 ⁵
		0,848	3,232	2,232	2,632		
		0,748	2,819	1,819	2,431		
		0,670	2,628	1,628	2,429		
90	8	0,693	2,882	1,822	2,630	1,76	8,7.10 ⁵
		0,601	2,510	1,510	2,512		
		0,530	2,282	1,282	2,418		
		0,475	2,125	1,125	2,368		

TABLA 10 c

T (°C)	Tiempo reac. AlEt ₃ -Cl ₃ V (h)	Conc.	n _r	n _{sp}	n _{red}	n	M̄
110	1	0,592	2,420	1,420	2,398	1,80	9.10 ⁵
		0,507	2,159	1,159	2,276		
		0,444	2,000	1,000	2,252		
		0,395	1,876	0,876	2,220		
110	3	0,728	2,901	1,901	2,611	1,70	8,3.10 ⁵
		0,582	2,364	1,364	2,343		
		0,514	2,176	1,176	2,287		
		0,460	2,034	1,034	2,247		
110	4	0,836	2,858	1,858	2,222	1,89	9,6.10 ⁵
		0,720	2,528	1,528	2,122		
		0,633	2,342	1,342	2,120		
		0,565	2,187	1,187	2,101		
110	5	0,517	1,983	0,983	1,900	1,21	5,1.10 ⁵
		0,443	1,829	0,829	1,871		
		0,388	1,679	0,679	1,750		
		0,345	1,569	0,569	1,650		
110	7	0,600	2,308	1,308	2,180	2,07	1,10 ⁶
		0,514	2,116	1,116	2,171		
		0,450	1,972	0,972	2,161		
		0,400	1,860	0,860	2,150		
110	8	0,818	2,392	1,392	1,702	0,98	4,10 ⁵
		0,709	2,136	1,136	1,602		
		0,625	1,965	0,965	1,544		
		0,560	1,807	0,807	1,441		

llados por encima de éste último deben considerarse só lo aproximados. En las tablas de las páginas 163-166 se resumen los valores hallados.

Determinación práctica del peso molecular :

En un viscosímetro tipo Ubbelohde, la viscosi-
dad relativa de una solución es sensiblemente igual al
cociente entre los tiempos que tarda en fluir la solu-
ción y el disolvente puro. En efecto, considerando que,
en soluciones muy diluidas, la densidad de aquélla pue-
de considerarse igual a la de éste,

$$\eta_s = K \cdot \rho_s t_s$$

$$\eta_o = K \cdot \rho_o t_o$$

$$\eta_r = \frac{\rho_s t_s}{\rho_o t_o} = \frac{t_s}{t_o}$$

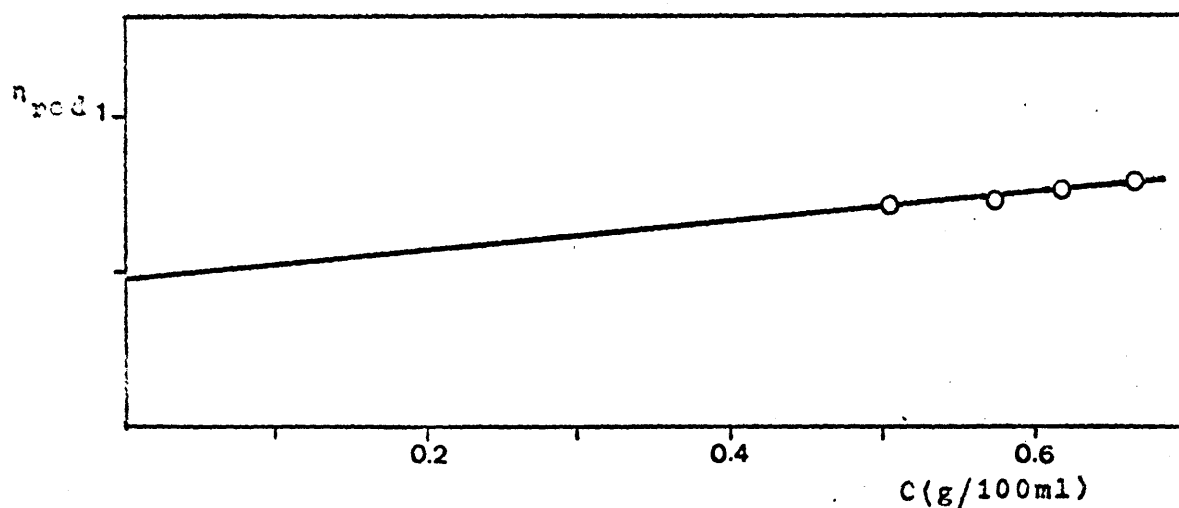
Como ejemplo de una medida se recogen las de-
terminaciones realizadas con el poliestireno isotáctico
obtenido con el sistema $\text{AlEt}_3 - \text{Cl}_3\text{V}$, razón molar = 2, a
90° y con 5 h de tiempo de reacción catalizador-coca-
talizador (Tabla 9).

Obteniendo la viscosidad intrínseca gráfica-

TABLA 9

$\eta_r = \frac{t_s}{t_o}$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$C = (g/100 \text{ ml.})$	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C}$
$\eta_{r1} = \frac{111,3}{72,3} = 1,539$	$\eta_{sp1} = 0,539$	$C_1 = 0,666$	$\eta_{red1} = 0,809$
$\eta_{r2} = \frac{107}{72,3} = 1,479$	$\eta_{sp2} = 0,479$	$C_2 = 0,617$	$\eta_{red2} = 0,776$
$\eta_{r3} = \frac{103,6}{72,3} = 1,432$	$\eta_{sp3} = 0,432$	$C_3 = 0,574$	$\eta_{red3} = 0,753$
$\eta_{r4} = \frac{98,6}{72,3} = 1,364$	$\eta_{sp4} = 0,364$	$C_4 = 0,505$	$\eta_{red4} = 0,721$

mente, al representar n_{red} VS. C -



$$|n| = 0,48$$

$$|n| = K \cdot M^a = 9,3 \cdot 10^{-5} \times M^{0,72}$$

$$\lg |n| = -4,031 + 0,72 \lg M$$

$$\lg 0,48 = -4,031 + 0,72 \lg M$$

$$\lg M = 5,155$$

$$-0,318 = -4,031 + 0,72 \lg M$$

$$M = 1,43 \cdot 10^5$$

c) Difracción de rayos X.

Los diagramas de polvo se han realizado en un difractómetro Philips 1010 utilizando la radiación K_{α} del cobre con filtro de níquel, a 40 Kvolt y 20 mA de corriente de haz.

Los difractogramas de las distintas muestras se han registrado en el mismo aparato provisto de contador Geiger, con igual tipo de radiación sin monocromatiz

zar. Definido el grado de cristalinidad como el cociente entre las áreas correspondientes a las partes cristalina y amorfa $C = S_c / S_a + S_c$, éstas se han medido pesando las superficies correspondientes a dichas zonas. En la tabla siguiente se recogen los valores hallados.

Una muestra de poliestireno isotáctico suministrado por Foster Grant Co., Inc. de Leominster, Massachusetts, presenta un grado de cristalinidad del 36,75 por ciento.

Grado de cristalinidad de poliestireno isotáctico. Razón, 2/1.
Tiempo polimerización : 2 h

TABLA 11 . a

T (°C)	Tiempo reac. $\text{AlEt}_3 - \text{Cl}_3\text{V}$ (h)	Ia	Ic	$\frac{\text{Ic}}{\text{Ia} + \text{Ic}} \cdot 100$
50	1/2	0,2875	0,1789	38,35
50	2	0,3480	0,2047	37,03
50	2 1/2	0,3612	0,2735	43,09
50	6	0,3128	0,2611	45,49
50	7	0,3735	0,2523	40,30
50	8	0,3494	0,1898	35,20
90	1/2	0,3131	0,2209	41,36
90	1	0,3283	0,2207	40,20
90	1 1/2	0,2356	0,1719	42,18
90	2	0,2668	0,1887	41,42
90	3	0,2662	0,1926	41,97
90	4	0,2372	0,1729	42,16
90	5	0,2830	0,2601	47,94
90	7	0,3061	0,2146	41,21
90	8	0,2845	0,1937	40,56
110	1	0,3245	0,2175	40,12
110	3	0,2695	0,1371	33,92
110	4	0,2220	0,1454	39,65
110	5	0,2214	0,1435	39,32
110	6	0,2245	0,1478	39,70
110	7	0,2315	0,1295	35,87
110	8	0,2143	0,1475	40,78

Grado de cristalinidad de poliestireno isotáctico.

Razón $\text{AlEt}_3/\text{Cl}_3\text{VO}$: 4/1 .

Tiempo polimerización: 2 h

TABLA 11 . b

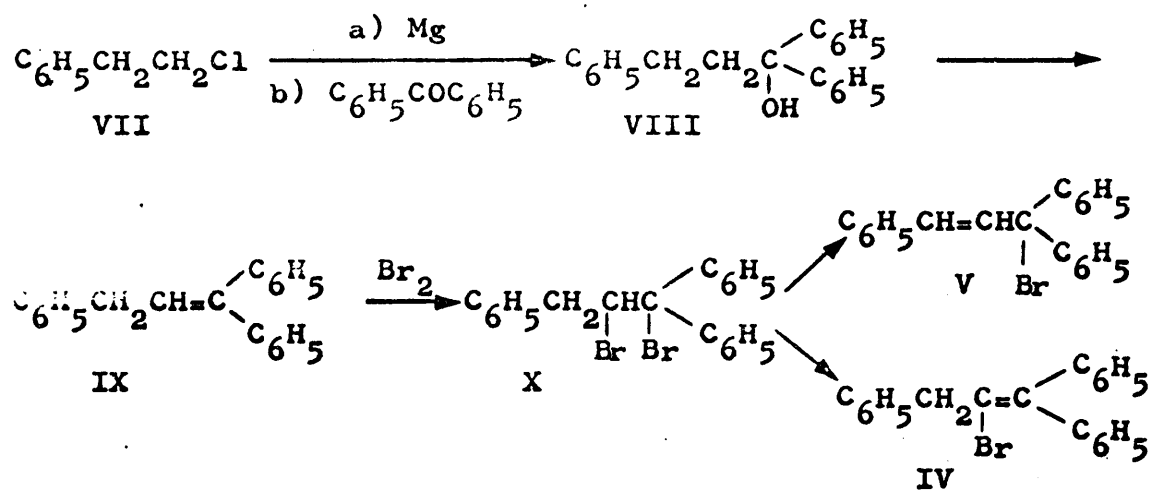
T (°C)	Tiempo reac. $\text{AlEt}_3 - \text{Cl}_3\text{VO}$ (h)	I a	Ic	$\frac{\text{Ic}}{\text{Ia} + \text{Ic}} \cdot 100$
90	2	0,1885	0,0990	34,43
90	3	0,0998	0,0747	42,80
90	4	0,0799	0,0799	36,10

CONCLUSIONES

Con el objetivo de aportar nuevos datos al conocimiento del mecanismo de la polimerización estereoespecífica de alquenos en sistemas catalíticos tipo Ziegler-Natta, se ha estudiado la reacción de derivados halogenados orgánicos con sistemas trietilaluminio/benceno y la polimerización de estireno con los pares tricloruro de vanadio/trietilaluminio y oxiclорuro de vanadio/trietilaluminio. Los resultados obtenidos pueden resumirse en las siguientes conclusiones:

1^a Los halogenuros de alquilo reaccionan con trialquilaluminios con (a) eliminación del átomo de halógeno y formación del catión carbonio respectivo, y (b) con sustitución del halógeno por un grupo alquilo procedente del compuesto organometálico. Los resultados obtenidos a este respecto ponen bien de manifiesto las acciones oxidante y alquilante propuestas en la hipótesis de Cossee como medio de formación de los centros activos en la polimerización estereoespecífica de alquenos con sistemas catalíticos Ziegler-Natta.

2ª. Con el fin de extender las investigaciones anteriores a alquenos halogenados -reacción de la que no se han hallado precedentes-, se ha estudiado la síntesis del 2-bromo-1,1,3-trifenilpropeno (IV) de acuerdo con un esquema preparativo que, en su parte más interesante, implica la formación del 1,1,3-trifenil-1-propanol (VIII), su deshidratación posterior y la deshidrohalogenación subsiguiente del compuesto de adición de halógeno (X) al alqueno respectivo (IX):



El 2-bromo-1,1,3-trifenilpropeno(IV), caracterizado de modo inequívoco por sus cifras analíticas y sus espectros IR, UV y RMN, se presenta como sólido de p. f. 97°C.

3ª. La conversión del cloruro de β-feniletilo (VII) en 1,1,3-trifenilpropeno (IX), por reacción con ben

zofenona del magnesiano correspondiente a aquel, ofrece algunas particularidades que es interesante destacar.

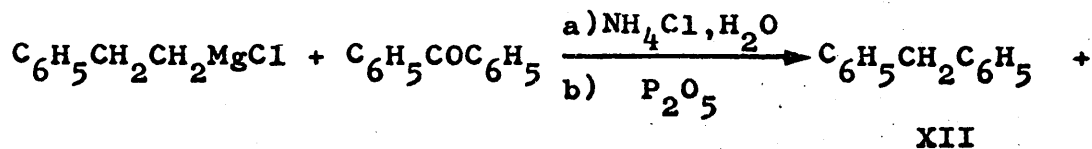
Si por hidrólisis de la masa de reacción con ácido clorhídrico diluido se obtienen difenilcarbinol, p. f. 65° - producto de reducción de la cetona-, 1,1,3-trifenilpropanol (VIII), p. f. 85°, y 1,1,3-trifenilpropeno (IX), p. e. 192°/3.5 mm, cuando la hidrólisis se lleva a cabo con cloruro amónico y la deshidratación de VIII se intenta completar mediante destilación de la masa bruta con peróxido de fósforo, se obtienen productos singulares.

(a) Difenilmetano (XII), p. f. 25°, cuya identidad se establece concluyentemente por sus constantes físicas y por datos espectroscópicos de todo tipo.

(b) 1,1,3-Trifenilpropeno (IX), p. e. 192°/3.5 mm, producto esperado en la transformación.

(c) 1,3,3-Trifenilpropeno (XI), p. f. 85°, cuyo espectro RMN es inequívoco.

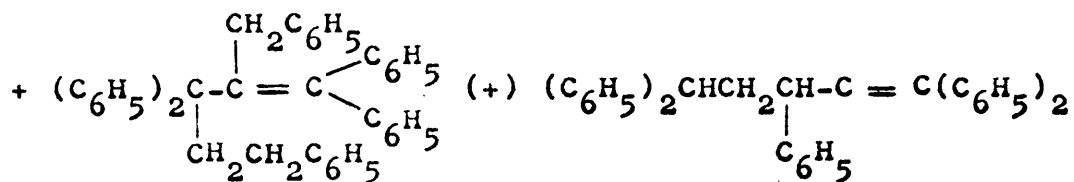
(d) Un dímero del alqueno IX, p. f. 155°, cuyas constantes y datos espectroscópicos son consistentes con las estructuras XIII o XIV.





IX

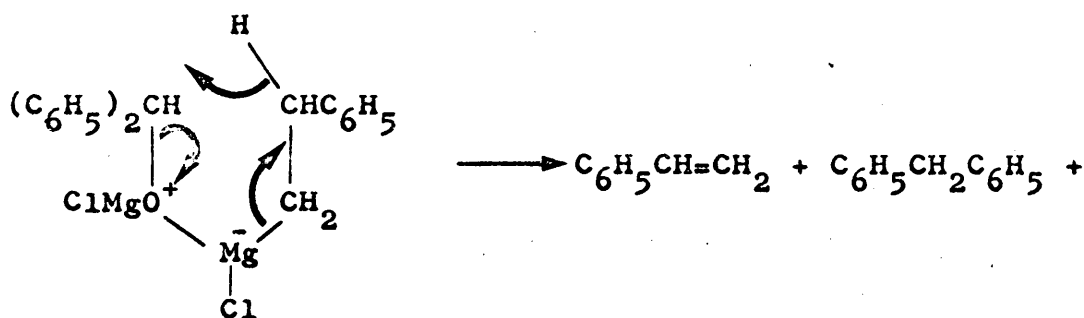
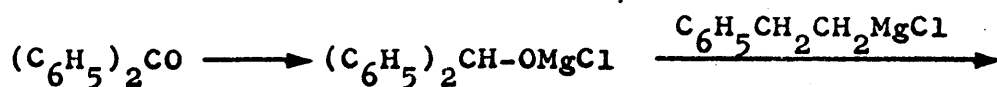
XI

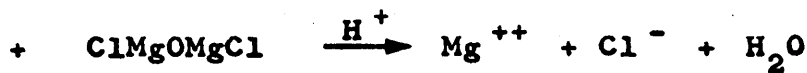


XIII

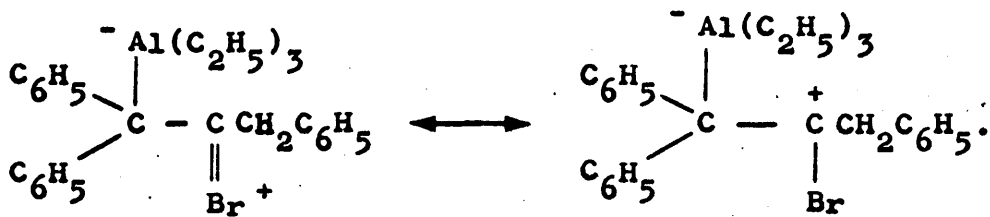
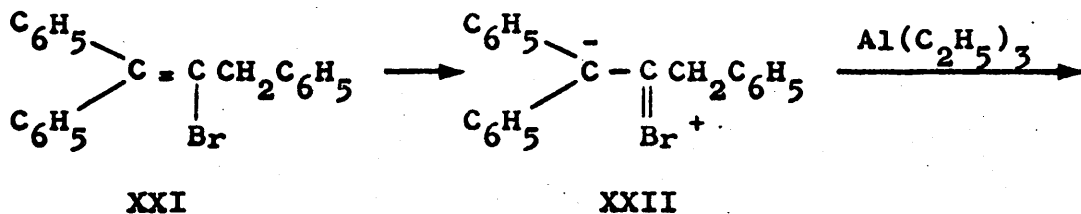
XIV

4a. Con independencia de la producción de difenilmetanol -reducción de la cetona- inicial-, del 1,3,3-trifenilpropeno -cambio tantomérico del 1,1,3-trifenilpropeno- y del alqueno dímero -dimerización catiónica-, a través de procesos de los que existen abundantes precedentes, la formación del difenilmetano se ha interpretado mediante el esquema de reacción que se indica seguidamente:





5a. La falta de reactividad frente al sistema trietilaluminio/benceno del 2-bromo-1,1,3-trifenilpropeno y, en términos más generales, de todos los alquenos halogenados que poseen el agrupamiento $C_6H_5C=CX$, se ha interpretado en el sentido siguiente: la polimerización de la molécula -consecuencia de la intervención de las formas resonantes XXI y XXII en la descripción de su verdadera estructura- exigiría que el ataque del compuesto organometálico se produjese en el sentido en que originaría el catión carbonio menos estable entre todos los posibles:



Esta contraposición entre las densidades rela

tivas de carga de los carbonos etilénicos en el estado fundamental y la estabilidad del catión carbonio resultante de la acción del trialquilaluminio sobre dicha unidad insaturada, debe determinar la inercia de todo halogenuro del tipo citado frente al compuesto organoalumininco.

6a. Con referencia ya, no a la formación de la especie catalítica, sino al proceso de polimerización estereoespecífica propiamente dicho, se ha estudiado la formación de poliestireno con el sistema tricloruro de vanadio/trietilaluminio en condiciones tipificadas de antemano -relación molar co-catalizador/catalizador, temperatura y tiempo de reacción- para operar con el tiempo previo de reacción entre el halogenuro de vanadio y el compuesto organoaluminico como única variable. De este modo se ha seguido la evolución de la especie catalifitica para correlacionar su estado en cada instante con la cantidad y las características del polímero obtenido. Como consecuencia de una amplia gama de ensayos preliminares, conducentes a la elección de las condiciones de reacción idóneas para la producción de poliestireno isotáctico, se eligen como variables de trabajo $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{VCl}_3 = 2$, tiempo de polimerización 4 horas y temperatura de 50°, 90° y 110°C.

7a. Cuando el tiempo previo de reacción entre el catalizador y el compuesto organometálico es de 4 horas -lo que supone un tiempo total de experiencia de 8-, la especie catalítica que se origina presenta un escaso número de centros activos: el material macromolecular crece con la temperatura de polimerización pero dicho crecimiento es debido casi exclusivamente al polímero atáctico que se origina por vía radicalaria. La especie catalítica, en su evolución, alcanza un favorable estado de actividad cuando el tricloruro de vanadio y el co-catalizador se someten a reacción previa durante un periodo próximo a las 5 horas. Las cantidades de polímero total y cristalino crecen con la temperatura en el intervalo 50-90°C y, puesto que el polímero atáctico se mantiene prácticamente constante, la formación de material macromolecular tiene lugar a través de un mecanismo aniónico coordinado sobre los centros activos de la especie catalítica. Por el contrario, a 110°C la competencia entre dicho proceso y el que transcurre mediante radicales se inclina por éste último: si el poliestireno isotáctico decrece con suavidad, el amorfo crece de modo brusco.

8a. Después del óptimo de actividad a que se refiere la conclusión anterior, la especie catalítica la pierde de modo progresivo. A 6 horas de reacción previa,

la contribución de los procesos térmico y estereoespecífico a la formación del material macromolecular es comparable, cualquiera que sea la temperatura de trabajo (dentro del intervalo utilizado). Dicha tendencia se observa asimismo cuando la especie catalítica se origina durante 7 y 8 horas; aunque a 50° el poliestireno isotáctico es aún predominante, el material amorfo crece bruscamente cuando las experiencias de polimerización se conducen a 90° y, muy en especial, a 110° C.

9ª. Los resultados a que se refieren las tres conclusiones anteriores, unidos a los realizados con 1, 2 y 3 horas de reacción previa entre el catalizador y el triálquilaluminio -en los que se observa un muy marcado predominio del poliestireno isotáctico sobre el amorfo-, permiten afirmar que la actividad de la especie catalítica que gobierna estos procesos varía en razón inversa al tiempo durante el cual se produce. En periodos suficientemente prolongados tiene lugar una pasivación de los centros activos, probablemente al rellenarse los defectos reticulares superficiales mediante alquilación o hidrogenación por el anión complejo $\text{ClAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^-$, y dicha especie pierde eficacia de modo manifiesto.

10ª. Las afirmaciones precedentes encuentran confirmación en los resultados de otras series de expe-

riencias realizadas a concentraciones diez veces superiores. Los óptimos de polimerización se hallan en estos casos a periodos de formación de la especie catalítica que oscilan entre 30 minutos y 1 hora - en los que la cantidad de poliestireno cristalino supera el 75 por ciento - si la temperatura de polimerización es de 50°C; a temperaturas en torno a 90°C el óptimo experimenta un desplazamiento en sentido de los tiempos crecientes y se alcanza a las 3 horas. La concentración del monómero influye de modo decisivo tanto en la conversión (directamente proporcional a aquélla) como en la posición del referido óptimo (diferencias del orden de 2 horas).

11ª. Con el objetivo de soslayar los problemas de índole textural que pudiera plantear un catalizador típicamente heterogéneo como el tricloruro de vanadio, se ha investigado asimismo la polimerización de estireno con una especie catalítica originada por reacción entre oxiclорuro de vanadio y trietilaluminio. El estado líquido del catalizador de partida podría dar lugar a un sistema heterogéneo con uniformidad superficial o un sistema de naturaleza unicelular (microheterogénea) en los que los factores texturales estarían prácticamente anulados.

Aunque el oxiclорuro de vanadio presenta una

actividad muy escasa - los rendimientos en polímero iso táctico son muy escasos y en la masa resultante el po - liestireno amorfo es predominante -, las curvas obtenidas con el empleo de ambos sistemas coinciden casi exactamente en cuanto a posición de los máximos - óptimos de conversión - si la relativa al oxiclورو de vandio/trie tilaluminio se desplaza $1^h30'$. Dicho paralelismo indica de modo concluyente que las fluctuaciones observadas son una consecuencia inherente al estado de evolución del sistema catalítico en cuanto a su naturaleza íntima y no en relación con sus propiedades superficiales.

12ª. La caracterización del poliestireno iso táctico obtenido en distintas experiencias se ha realizado mediante sus puntos de fusión, su análisis termo - gravimétrico, sus viscosidades intrínsecas y masas moleculares medias, y sus grados de cristalinidad, determinados por difracción de rayos X. El intervalo de fusión de poliestireno resultante de utilizar el sistema catalítico tricloruro de vanadio/trietilaluminio es superior a todos los consignados en la bibliografía de patentes; por otra parte, el grado de descomposición a la temperatura de reblandecimiento - del orden del 1-2 por ciento - indica que el material es estable y susceptible de moldeo sin pérdidas importantes.

Las masas moleculares medias de las diferentes

muestras varían entre 150.000 y 3×10^6 . En términos generales, la longitud de las cadenas poliméricas decrece con la temperatura de reacción y no se afecta de modo sustancial por el tiempo de polimerización. El grado de ordenación de las mismas, deducible del análisis röntgenográfico, es superior a los valores hallados en la bibliografía: la cristalinidad del material está comprendida en todos los casos entre el 37 y el 47 por ciento.

- 9 .- ALBEROLA, A. y GARZON, J.L.; An. Real Soc. Esp. Fís. y Quím., en prensa.
- 10.- NATTA, G., CORRADINI, P., BASSI, I.W. y PORRI, L.; Atti Accad. Naz. Lincei, Class. Sci. Fis. Mat. e Nat. 24, 121 (1958).
- 11.- NATTA, G. DANUSSO, F. y PASQUON, I.; Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 22, 191 (1957).
- 12.- ZIEGLER, K.; Suomen Kemistilehti, 30, 110 (1956).
FRIEDLANDER, H.N. y CITA, K.; Ind. Eng. Chem., 49, 1885 (1957).
- 13.- NATTA, G., PINO, P., MAZZANTI, G. y LONGI, P.; Gazz. Chim. Ital., 87, 553 (1957).
- 14.- LUDLUM, D.B., ANDERSON, A.W. y ASHBY, C.E.; J. Am. Chem. Soc., 80, 1380 (1958).
- 15.- FARBERWERKE HOECHST A.G.; Pats, belgas 553.447 y 553.478 (1956). Pechiney, Pats. Francs. 1.157.195 y 1.157.196 (1958).
- 16.- ZIEGLER, K.; Suomen Kemistilehti, 30, 110 (1956).
- 17.- ZIEGLER, K., MARTIN, H. y STEFEDER, J.; Tetrahedron Letters, 20, 12 (1959).
- 18.- VAN HELDEN, R., BICKEL, A.F. y KOOYMAN, E.C.; Tetrahedron Letters, 12, 18 (1959).
- 19.- VAN HELDEN, R. y KOOYMAN, E.C.; "The Mechanism of Heterogeneous Catalysis", (de Boer, J.H., editor),

BIBLIOGRAFIA

- 1.- STAUDINGER, H.; Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen, Springer, J., Verlag, Berlin, 1932.
- 2.- ZIEGER, K., HOLZKAMP, E., BREIL, H. y MARTIN, H.; Angew. Chem., 67, 426 (1955).
- 3.- NATTA, G., PINO, P., CORRADINI, P., DANUSSO, F., MANTICA, E., MAZZANTI, G. y MORAGLIO, G.; J. Am. Chem. Soc., 71, 1708 (1955).
- 4.- BAWN, C.E.H. y LEDWITH, A.; Stereoregular Addition Polymerisation, Quart. Revs., 16, 361 (1962).
- 5.- COOPER, W.; "Stereospecific Polymerization", en Progress in High Polymers, (Robb, J. C. y Peaker, F.W., editores) Vol.I, Heywood and Comp. Ltd., London, 1961, pág. 281)
- 6.- BILLMEYER, F.W.; Polymer Science, Interscience Publ., New York, 1962.
- 7.- GAYLORD, N.G. y MARK, H.F.; Linear and Stereoregular Addition Polymers, Interscience Publ., Inc., New York, 1959.
- 8.- ALBEROLA, A., y MARQUEZ, C.; An. Real Soc. Esp. Fís. y Quím., 65 B, 591 (1969).

Elselvier Publ. Co., Amsterdam, 1960, pág. 110.

- 20.- ROBINSON, R.; Chem. Age (London), 74, 997 (1956).
- 21.- NATTA, G.; International Meeting on Chemistry of Coordination Compounds, Roma, Septbre. 1957.
- 22.- NATTA, G. y MAZZANTI, G.; Tetrahedron, 8, 86(1960).
- 23.- NATTA, G., PASQUON, I. y GIACHETTI, E.; Angew. Chem., 69, 213 (1957). Makromol. Chem., 24, 258 (1957).
- 24.- CARRICH, W.L. y KARAPINKA, G.L.; J. Polymer Sci., 55, 145 (1961).
- 25.- PATAT, F. y SINN, H.; Angew. Chem., 71, 496 (1958). Naturwiss., 45, 312 (1958).
- 26.- MARK, H.F.; Memoria presentada a la British Plastics Exhibition, Londres, julio 1957.
- 27.- Mc. GOWAN, F.C. y FORD, B.M.; J. Chem. Soc., 1149 (1958).
- 28.- LUDLUM, D.B., ANDERSON, A.W. y ASHBY, C.E.; J. Am. Chem. Soc., 80, 1380 (1958).
- 29.- UELZMANN, H.; J. Polymer Sci., 32, 457 (1958).
- 30.- COSEE, P.; Tetrahedron Letters, 17, 12,17 (1960). Trans. Faraday Soc., 58, 1226 (1962).
- 31.- CARTMELL, E. y FOWLES, G.W.A.; "Valencia y Estr

tura Molecular", Reverté, S.A., Barcelona, 1964, págs. 231-244.

- 32.- NESMEYANOW, A.N. y SOKOLIK, R.A.; "The Organic Compounds of Boron, Aluminium, Gallium, Indium and Thallium". Noth-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1967, págs. 443-449.
- 33.- ZAKHARKIN, L.I. y KHORLINA, I.M.; Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim, Nauk., 1144 (1961).
GRIGNARD, V. y JENKINS, R.L.; Compt. Rend., 179, 89 (1959).
ZIEGLER, K., SCHNEIDER, K. y SCHNEIDER, J.; Ann., 263, 9 (1959).
MILLER, A.E.G., BLISS, J.W. y SCHWARTZMAN, L.H.; J. Org. Chem., 24629 (1959).
- 34.- ZAKHARKIN, L.I. y KHORLINA, I.M.; Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk., 2255 (1959).
- 35.- ZAKHARKIN, L.I. y KHORLINA, I.M.; ibid., 2146(1959).
- 36.- ZAKHARKIN, L.I. y KHORLINA, I.M.; Dokl. Akad. Nauk SSSR; 116, 422 (1957). Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, 550 (1959).
- 37.- ZAKHARKIN, L.I. y OKHLOBYSTIN, O.YU.; Dokl. Akad. Nauk SSSR, 116, 236 (1957). Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, 1942 (1959).
- 38.- ZIEGLER, K.; Suomen Kemistilehti A, 30, 109 (1957); Chem. Zentr. 1733 (1959). Compt. Rend. du XXXIe Congrès International de Chimie Industrielle, Lieja, 1958. Pat. Ital. 567.577 (1957).

- 39.- KOSTER, R.; Angew. Chem., 68, 383 (1956).
- 40.- POZAMANTIR, A.G. y GESUNOV, M.L.; Zh. Obshch. Khim., 32, 1175-9 (1962); Chem. Abstr., 58, 2463 (1963)
- KAAR, H. y SCHRINDLERMANN, G.; Eesti NSV Treaduste Akad, Toimetised Funsika Mat. ja Tehn. Teadusti Seer, 13 (2), 148-53 (1964); Chem. Abstr., 61, 10695 (1964).
- 41.- WELCH, F.J., THOMPSON, B.R., BALEY, F.E. y GATES, S.; Abstracts of Papers, 130th Meeting of the American Chemical Society, Atlantic City, N.J., 1956, pág. 135.
- 42.- HAVINGA, R. y TANN, Y.Y.; Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 79, 56 (1960).
- 43.- BADIN, E.J.; J. Am. Chem. Soc., 80, 6545 (1958).
- 44.- ALBEROLA, A., DELGADO, J.A., FERNANDEZ, M^a. I. y LOPEZ-HERNANDO, M^a. C.; An. Real Soc. Esp. Fís. y Quím., 65B, 493 (1969).
- 45.- BAUNDI, R.H. y BOYER, R.F., Styrene, its polymers, copolymers and derivates, Reinhold Publ. Corp., New-York, 1952.
- 46.- NATTA, G. y DANUSSO, F.; Chim. e L'Ind. (Milan), 40, 445 (1958).
- 47.- MORTON, A.A.; Ind. Eng. Chem., 42, 1488 (1950).

- 48.- WILLIAMS, J.L.R., VAN DEN BERGHE, J., DULMAGE, W.
J. y DUNHAM, K.R.; J. Am. Chem. Soc., 78, 1260
(1956); 79, 1716 (1957).
- 49.- DANUSSO, F. y SIANESI, D.; Chim e L'Ind. (Milan)
40, 450 (1958).
- 50.- NATTA, G.; Atti Accade. Naz. Lincei, Mem. 8, 4
(1955).
NATTA, G., PINO, P., CORRADINI, P., DANUSSO, F.,
BANTICA, E., MAZZANTI, G. y MORAGLIO, G.; J. Am.
Chem. Soc., 77, 1708 (1955).
ANCHE, V.; J. Polymer Sci., 16, 143 (1955); Makromol.
Chemie, 16, 77, 213 (1955); Chimica e Industria, 37, 888 (1955); 38, 751 (1956).
NATTA, G. y CORRADINI, P.; Makromol. Chemie, 16
77 (1955).
DANUSSO, F. y MORAGLIO, G.; J. Polymer Sci., 24
161 (1957).
- 51.- DANUSSO, F., SIANESI, D. y CALCAGNO, B.; Chim. e
L'Ind. (Milan), 40, 909 (1958).
- 52.- DANUSSO, F. y SIANESI, D.; Chim. e L'Ind. (Milan),
40, 909 (1958).
- 53.- DANUSSO, F., CALCAGNO, B. y SIANESI, D.; Chim. e
L'Ind. (Milan), 41, 13 (1959).
- 54.- KERN, R.J., HURST, H.G. y RICHARD, W.R.; J. Poly-
mer Sci., 45, 195 (1960).
- 55.- INONE, S., TSURUTA, T. y FURUKAWA; J. Makromol.
Chem., 49, 13 (1961). MURAHASHI, S., NOSAKURA, S.,

SUMI, M. y HATADA, H.; Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1094 (1959).

- 56.- ALBEROLA A., DELGADO, J.A.; FERNANDEZ, Ma. I. y LOPEZ-HERNANDO, Ma. C., Comunicaciones a la XIII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física y Química, Pamplona-San Sebastián, 1967.
ALBEROLA, A., DELGADO, J.A. y FERNANDEZ, Ma. A. Comunicaciones a la XIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física y Química, Sevilla, 1969.
- 57.- MARQUEZ, C.; Tesis Doctoral, Universidad de Madrid, 1965.
- 58.- ALBEROLA, A., DELGADO, J.A. y FERNANDEZ, Ma. I. , An. Real Soc. Esp. Fis. y Quím., 65B, 517 (1969).
- 59.- ALBEROLA, A. y FERNANDEZ, Ma. I.; An. Real Soc. Esp. Fis. Quím., 66B, 689 (1970).
- 60.- NATTA, G., PERALDO, M., FARINA, M. y BRESSAN, G.; Makromol. Chem., 55, 139-49 (1962). Montecatini , S. p. A. Pat. Belg. 611.654 (1962).
- 61.- GAYLOR, N. y MARK, H.F.; "Linear and Stereoregular Addition Polymers", Interscience Publ. Inc., New York, 1959.
- 62.- MILLER, D.B.; J. Org. Chem., 31, 908 (1966).
- 63.- GAUDEMAR, M.; Ann. Chim., (13), 1, 161 (1956).
- 64.- LANOVSKAYA, L.M., GANTMAKHER, A.R. y MEDVEDEV, S. S.; Polymer Sci. (USSR) (traducido al inglés), 3.

- 65.- MECKE, R. y LANGENBUCHER, F.; "Infrared Spectra of Selected Organic Compounds", Heyden and Son, Ltd., London, esp. nº 604.
FOX, J.J. y MARTIN, A.E.; Proc. Roy. Soc., 167 A, 257 (1938).
- 66.- RAO, C. N. R.; "Ultra-Violet and visible Spectroscopy", Butterworths, Londres, 1961, pág. 40.
PHILLIPS, J.P.; "Spectra-Structure Correlation", Academic Press, New York, 1964, pág. 126.
MULLER, E.; "Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, Band III, Teil 2, pág. 721.
RAMART-LUCAS, P. y AMAGAT, P.; Bull. Soc. Chim. Fr.; 51, 108 (1932).
- 67.- KHARASH, M.S. y REINMUTH, O.; "Grignard reactions of nonmetallic substances", Prentice-Hall, Inc., Nueva York, 1954, págs.147-58.
SABATIER, P. y MAILHE, A.; Comp. Rend., 139, 343-6 (1904).
BLICKE, F.F. y POWERS, L.D.; J. Am. Chem. Soc., 51, 3378-83 (1929).
NOLLER, C.R., GREBE, W.E. y KNOX, L.H.; J. Am. Chem. Soc., 54, 4690-6 (1932).
KHARASCH, M.S. y WEINHOUSE, S.; J. Org. Chem., 209-30 (1936).
WHITMORE, F.C. y GEORGE, R.S.; J. Am. Chem. Soc., 64, 1239-42 (1942).
- 68.- WHITMORE, F.C., y GEORGE, R.S.; J. Am. Chem. Soc., 64, 1239-42 (1942).

- WHITMORE, F. C.; J. Am. Chem. Soc., 72, 3994-9 (1950).
- 69.- CORSON, B.B., HEINTZELMAN, W.J., MOE, H. y ROUSSEAU, C.R.; J. Org. Chem., 27, 1636 (1962).
- 70.- GOPPEL, J.E.; J. Appl. Phys., 12, 23 (1941).
- 71.- ARLMAN, J.J.; Appl. Sci. Res., A1, 347 (1949).
- 72.- HERMANS, P.H. y WEIDINGER, A.; J.A.J. Appl. Phys., 19, 491 (1948).
- 73.- KRIMM, S. y TOBOLSKY, A.V.; J. Polymer Sci., 7, 57 (1951).
- 74.- NATTA, G., CORRADINI, P. y CESARI, M.; Rend. Acc. Naz. Lincei, 22, 11 (1957).
- 75.- CARTMELL, E. y FOWLES, G.W.A.; "Valencia y Estructura Molecular", Reverté, S.A., Barcelona, 1964, pág. 181.
- 76.- JOHANNESSEN, R.B.; Inorg. Synth., 6, 117 (1960).
- 77.- WEINLAND, R.F. y FEIGE, C.; Ber., 36, 252 (1903).
- 78.- NEWMAN, M.S.; J. Am. Chem. Soc., 62, 2298 (1940).
- 79.- VOGEL, A.I., "A Text book of Practical Organic Chemistry", Longmans, Green and Co., London, 3^a ed., 1956, pág. 274.
- 80.- OVERBERGER, C.G., et al.; Org. Synth. 28, 28 (1951).

81.- TROSSARELLI, P. y col.; J. Polymer Sci., 35, 305
(1959).
